

SÉRIE A, N° 808.

N° D'ORDRE :
1601.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. C. TOURNEUX,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Poitiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU CHLORURE
MERCURIQUE ET DES CHLORURES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 DEC** 1918, devant la Commission d'Examen.

MM. H. LE CHATELIER,	<i>Président,</i>
G. URBAIN,	} <i>Examineurs.</i>
J. PERRIN,	

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}. ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

1918



SÉRIE A, N° 808.

N° D'ORDRE :

1601.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. C. TOURNEUX,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Poitiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU CHLORURE
MERCURIQUE ET DES CHLORURES ALCALINS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **20 DEC** 1918, devant la Commission d'Examen.



MM. H. LE CHATELIER, *Président,*
G. URBAIN, *} Examinateurs.*
J. PERRIN, *}*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

1918

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen..... P. APPELL, Professeur. Mécanique analytique et Mécanique céleste.

Professeurs honoraires P. PUISEUX, Ch. VELAIN.

	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathém. et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	KÖNIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique rationnelle.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER..	Chimie.
Professeurs	GABRIEL BERTRAND..	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD.....	Mathématiques générales.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	N.....	Application de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Histologie.
	N.....	Géométrie supérieure.
	N.....	Physiologie.
	N.....	Géographie physique.
Professeurs adjoints	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Secrétaire	D. TOMBECK.	

A

MONSIEUR G. URBAIN,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES SUR LES COMBINAISONS DU CHLORURE MERCURIQUE ET DES CHLORURES ALCALINS.

INTRODUCTION.

En commençant ce travail je me proposais de faire une étude comparée des sels complexes formés par les chlorure, bromure et iodure mercuriques avec les chlorure, bromure et iodure alcalins.

Mais les difficultés que j'ai rencontrées dès le début dans la préparation des chlorures doubles de mercure et de potassium, et les relations inattendues que des analyses précises ont révélées entre les compositions de ces sels, m'ont conduit à développer beaucoup leur étude.

La première Partie de ce Mémoire est presque entièrement consacrée à l'exposé des méthodes de préparation et d'analyse et à la discussion des compositions des chlorures doubles de mercure et de potassium.

Dans la seconde Partie, les propriétés des espèces cristallines obtenues et celles de leurs solutions aqueuses ont été étudiées comparativement.

L'étude des composés analogues formés par le chlorure mercurique avec les autres chlorures alcalins, ou par le bromure et l'iodure mercuriques avec les bromures et

iodures alcalins, est seulement ébauchée dans le présent Mémoire.

Ces recherches ont été commencées en 1911-1912 au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. Urbain.

Elles ont été poursuivies au Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Poitiers.

Je suis heureux de remercier ici M. Urbain, à qui je dois l'idée première de ce travail, de précieux conseils et un excellent accueil dans son service.

MM. Roux, Bodroux et Baud, professeurs à la Faculté des Sciences de Poitiers, m'ont toujours témoigné la plus grande bienveillance; ils ont mis successivement à ma disposition les ressources de leurs laboratoires.

Je garde à la mémoire de M. Roux un souvenir profondément reconnaissant et je remercie vivement MM. Baud et Bodroux.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE ANALYTIQUE DU SYSTÈME $\text{HgCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE I.

Travaux antérieurs.

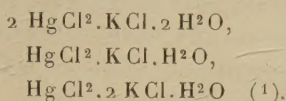
Les combinaisons cristallisées du chlorure mercurique et du chlorure de potassium ont été l'objet de travaux déjà anciens et de plusieurs mémoires récents.

Travaux anciens. — De 1827 à 1829, Boullay ⁽¹⁾ et Bonsdorff ⁽²⁾ préparent des sels doubles auxquels ils

(¹) BOULLAY, *Ann. Ch. Ph.*, 2^e série, t. XXXIV, 1827, p. 343.

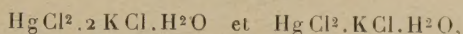
(²) BONSDORFF, *Ann. Ch. Ph. Poggendorf*, t. XVII, 1829, p. 128.

attribuent les formules



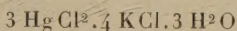
Rammelsberg ⁽²⁾ étudie en 1853 les formes cristallines de ces combinaisons.

En 1883, Berthelot ⁽³⁾ mesure les chaleurs de formation des sels doubles



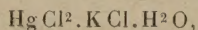
déjà cités.

Il signale l'existence d'un autre sel



sans indiquer les conditions dans lesquelles il l'a obtenu.

Le Blanc et Noyes ⁽⁴⁾, au cours de recherches cryoscopiques, isolent des cristaux auxquels ils attribuent la formule



bien que l'analyse indique constamment une teneur en eau de 3,9 pour 100 au lieu de la teneur calculée 4,95 pour 100.

Mémoires récents. — Foote et Lévy ⁽⁵⁾ (1906) et Tikhomiroff ⁽⁶⁾ (1907), prenant pour guide la loi des

(1) Boullay et Bonsdorff cherchaient à vérifier qu'il existe des composés halogénés acides et des composés halogénés basiques, comparables aux oxydes acides et aux oxydes basiques, et capables d'engendrer en se combinant des sels comparables aux sels oxygénés.

(2) RAMMELSBERG, *Ann. Ch. Ph. Poggendorf*, t. XC, 1853, p. 33.

(3) BERTHELOT, *Ann. Ch. Ph.*, 5^e série, t. XXIX, 1883, p. 202-230.

(4) LE BLANC et NOYES, *Zeits. für Ph. Ch.*, t. VI, 1890, p. 385.

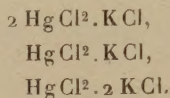
(5) FOOTE et LÉVY, *Am. Chem. Journal*, t. XXXV, 1906.

(6) TIKHOMIROFF, *Journal de la Société physico-chimique russe*, t. XXXIX, 1907, p. 31-743

phases, recherchent systématiquement les combinaisons formées à 25° et à 20° par le chlorure mercurique et le chlorure de potassium en solution aqueuse.

Foote et Lévy retrouvent ainsi à 25° les trois sels décrits par Boullay et Bonsdorff.

Tikhomirow conclut à l'existence à 20° des trois combinaisons



Il semble ignorer les travaux antérieurs, et n'avoir pas soupçonné la présence de l'eau dans ses cristaux. Dans son Mémoire, les compositions analytiques des cristaux ne sont pas données, mais seulement les rapports des poids de chlorure mercurique et de chlorure de potassium combinés.

A la suite de ces travaux, l'existence de trois combinaisons renfermant HgCl_2 et KCl , dans les proportions indiquées par Boullay dès 1827, ne paraît pas douteuse, mais la teneur en eau de ces combinaisons demeure incertaine, et l'existence du sel décrit par Berthelot, n'ayant été confirmée ni par Foote, ni par Tikhomirow, reste problématique.

Une étude bibliographique moins étroitement limitée conduit à soupçonner d'autres composés :

Wells ⁽¹⁾ (1892) et Foote ⁽²⁾ (1903) ont indépendamment trouvé, à 25°, cinq chlorures doubles de mercure et de cæsium.

Foote et Lévy ⁽³⁾ (1906) ont également préparé, à 25°, cinq combinaisons du chlorure mercurique et du chlorure de rubidium, et un chlorure double de mercure et de sodium.

(1) WELLS, *Zeits. anorg. Ch.*, t. II, 1892, p. 402.

(2) FOOTE, *Am. Ch. J.*, t. XXX, 1903, p. 339.

(3) FOOTE et LÉVY, *Am. Ch. J.*, t. XXXV, 1906, p. 236-246.

TABLEAU I.

$5\text{HgCl}^2.\text{CsCl}$			
.....			
$2\text{HgCl}^2.\text{CsCl}$		$9\text{HgCl}^2.2\text{NH}^4\text{Cl}$	
.....			
.....		$3\text{HgCl}^2.2\text{NH}^4\text{Cl.H}^2\text{O}$	
.....			
$\text{HgCl}^2.\text{CsCl}$		$\text{HgCl}^2.\text{NH}^4\text{Cl.H}^2\text{O}$	$\text{HgCl}^2.\text{NaCl}.2\text{H}^2\text{O}$
.....			
$\text{HgCl}^2.2\text{CsCl}$		$\text{HgCl}^2.2\text{NH}^4\text{Cl.H}^2\text{O}$	
$\text{HgCl}^2.3\text{CsCl}$			

Enfin Meerburg (1) (1908) a obtenu à 30°, quatre chlorures doubles de mercure et d'ammonium.

Tous les composés signalés par ces auteurs sont réunis dans le Tableau ci-dessus; les composés qui renferment unis dans les mêmes proportions le chlorure mercurique et le chlorure alcalin sont rangés sur une même ligne horizontale.

Ce Tableau présente de nombreuses lacunes. Or les analogies des métaux alcalins entre eux et avec l'ammonium sont telles, qu'il est difficile d'admettre que leurs chlorures ne forment pas avec le chlorure mercurique des séries de combinaisons sinon isomorphes, du moins de même constitution chimique.

L'examen du Tableau I fait pressentir l'existence de six combinaisons nouvelles du chlorure mercurique et du chlorure de potassium, différant des trois sels doubles connus par le rapport des chlorures combinés.

La recherche systématique de ces combinaisons est exposée dans les Chapitres suivants.

CHAPITRE II.

Étude des méthodes expérimentales.

J'ai employé la méthode générale de recherche des combinaisons de deux sels solubles. Cette méthode est bien connue :

On introduit dans un vase des quantités déterminées des deux sels; on ajoute une quantité d'eau insuffisante pour tout dissoudre; on agite à température constante jusqu'à ce que la solution soit saturée par rapport à l'un des sels ou à une combinaison cristallisée de ces sels.

(1) MEERBURG, *Zeits. anorg. Ch.*, t. LIX, 1909, p. 136-142.

Le solide et la solution sont alors séparés, puis analysés.

Les concentrations c_1 et c_2 des deux sels dans les solutions saturées à une température t° sont liées par une relation $f(c_1, c_2) = 0$ (c'est une conséquence de la loi des phases). On est donc assuré, en donnant toutes les valeurs possibles au rapport $\frac{c_1}{c_2}$, de réaliser toutes les solutions saturées possibles à la température choisie et de trouver les espèces cristallines qui sont en équilibre avec ces solutions ⁽¹⁾.

Dans un intervalle de températures, toutes les solutions saturées sont représentées par une surface

$$f(c_1, c_2, T) = 0.$$

Les procédés de séparation et d'analyse étant nécessairement imparfaits, il importe d'étudier d'abord leur précision.

1. Appareils (description et emploi). — Les appareils utilisés pour ces recherches comprennent :

- a. Un thermostat;
- b. Une éprouvette avec systèmes de fermeture et d'agitation pour préparer les solutions en vase clos;
- c. Un densimètre spécial permettant de prélever automatiquement un volume déterminé de solution;
- d. Un petit vase avec lequel on peut pêcher les cristaux dans la solution mère et les essorer par centrifugation à l'intérieur du thermostat.

Tous ces appareils sont nouveaux. Ils ont été construits dans le but de simplifier autant que possible les manipulations. Ils permettent à la fois d'extraire facilement les

⁽¹⁾ Il peut cependant exister d'autres solutions saturées et d'autres espèces cristallines faisant partie de systèmes en équilibre métastable.

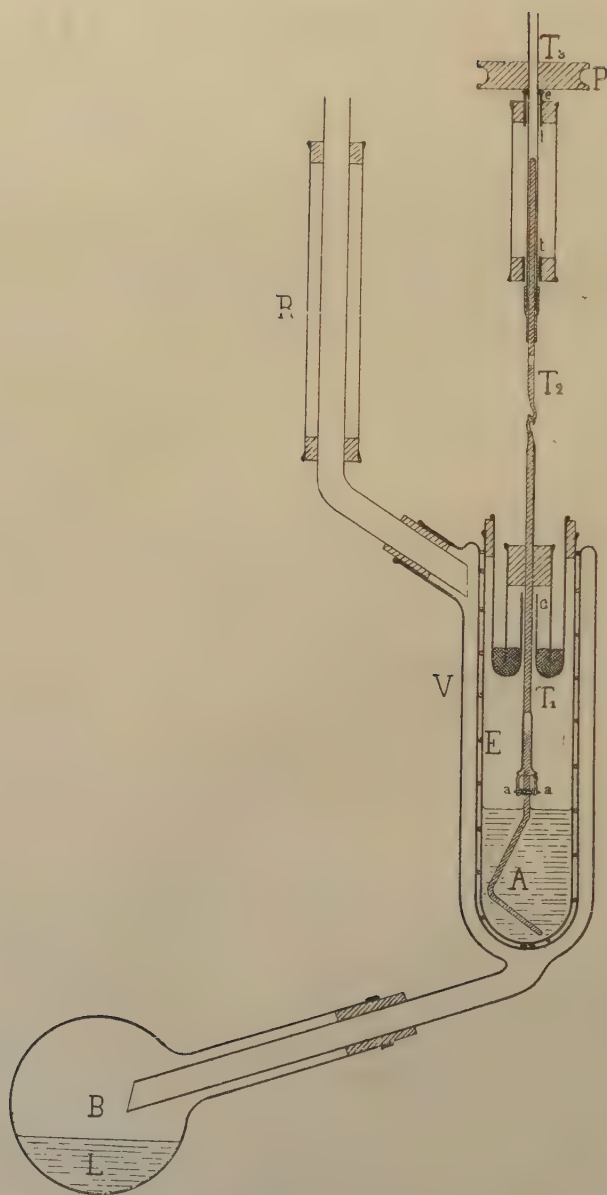


Fig. 1.

cristaux des solutions chaudes et de mesurer les densités de ces solutions.

a. Thermostat (fig. 1). — C'est un vase cylindrique de verre V, à double paroi. Dans l'espace annulaire circule la vapeur émise par le liquide L porté à l'ébullition dans le ballon B. Cette vapeur est condensée dans le réfrigérant à reflux R.

Cet appareil, quoique en verre, n'est pas fragile. Il ne demande aucune surveillance et permet d'observer à chaque instant la dissolution.

A condition de maintenir une vive ébullition, les variations de température, à l'intérieur du thermostat fermé, ne sont dues qu'aux variations de la pression atmosphérique; elles sont extrêmement lentes et ne dépassent pas en général $0^{\circ},2$. On peut les rendre encore plus faibles en fermant, comme l'indique Ph.-A. Guye (¹), l'orifice du réfrigérant R lorsque le liquide est en pleine ébullition.

b. Éprouvette (fig. 1). — Dans le vase V est placée l'éprouvette E; elle est maintenue dans l'axe du thermostat par une spirale en fil de cuivre. Pour faciliter les échanges de chaleur, l'espace annulaire entre l'éprouvette et la paroi interne du thermostat est rempli de vaseline liquide.

L'éprouvette E est munie d'une fermeture à mercure : une cloche *c*, plongeant un peu dans le mercure contenu dans le vase annulaire *v*, est fixée à frottement dur à la tige de l'agitateur par un bouchon de liège. Le système de fermeture plonge en entier dans l'éprouvette; il est donc lui-même à la température du thermostat, et la vapeur du solvant ne peut s'y condenser.

L'agitateur A est une tige de verre coudée ou façonnée

(¹) Ph.-A. GUYE, *Journal de Chimie physique*, t. VII, p. 215.

en boucle fermée. Au moyen de deux appendices (*a*), il peut être fixé dans le prolongement de la tige T_4 . Celle-ci est raccordée par un crochet à la tige T_2 qui s'engage

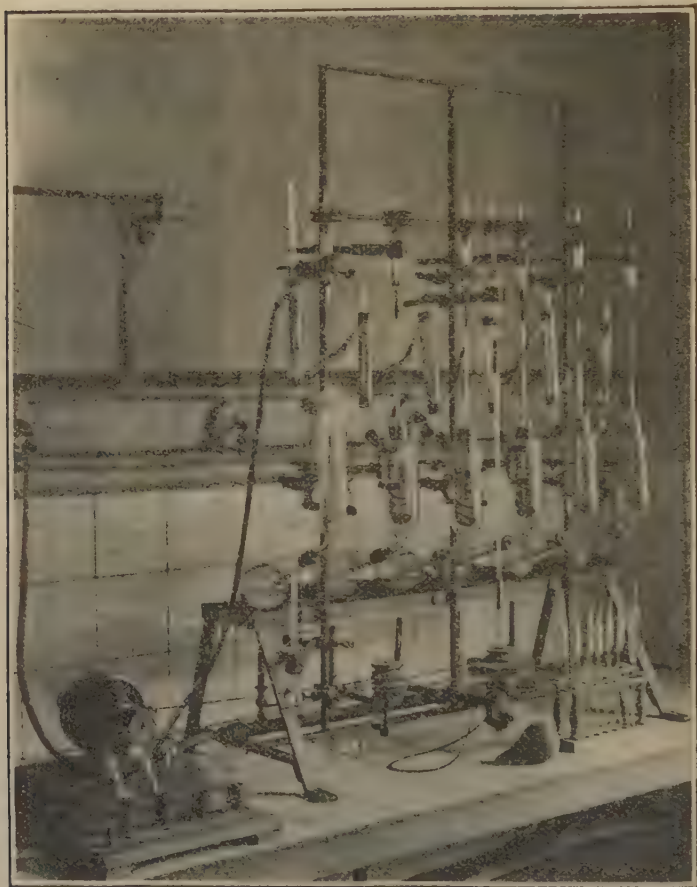


Fig. 2.

elle-même dans l'axe creux T_3 de la poulie motrice $\bar{P}$. Les pièces T_2 et T_3 sont unies par un raccord en caoutchouc.

Ce montage permet de faire varier à volonté la longueur de l'axe moteur, de déboucher aisément l'éprouvette E et de substituer à l'agitateur A le petit appareil à pêcher les cristaux.

Il est utile, pour la rapidité du travail, de posséder plusieurs thermostats et éprouvettes. J'ai employé pour ces recherches une série de six appareils disposés sur un support commun. La photographie ci-contre (*fig. 2*) représente l'ensemble.

c. Densimètre. — La connaissance des densités des solutions permet de rapporter les concentrations à un volume constant de solution; elle est utile pour contrôler les résultats analytiques. Il est aussi plus simple de vérifier par des mesures de densités que par des analyses quantitatives l'invariabilité de composition de la solution dans l'état final.

Les densimètres connus se prêtent mal à la détermination des densités de solutions saturées et chaudes. L'appareil représenté par la figure suivante (*fig. 3*) permet au contraire de mesurer ces densités rapidement et avec précision :

Il diffère d'une pipette ordinaire en ce que le tube d'aspiration n'est pas soudé directement à la partie supérieure du réservoir R, mais communique avec R par l'intermédiaire d'un tube *cc'*, recourbé en S. On a eu soin, en faisant la soudure *c*, de déterminer un élargissement brusque et considérable du tube capillaire.

Cet appareil se remplit comme une pipette ordinaire en aspirant avec la bouche, ou plus commodément avec une poire de caoutchouc appliquée sur l'extrémité rétrécie du tube T.

Dès que le liquide commence à pénétrer dans le renflement *r*, on cesse d'aspirer. La petite quantité de liquide qui a pénétré dans l'ampoule *r* s'écoule par suite de la

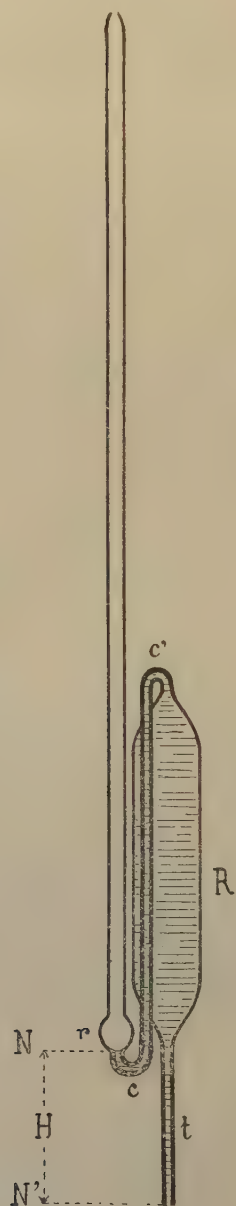


Fig. 3.

différence de niveau des surfaces libres; mais, dès que la surface du liquide atteint la partie capillaire *c*, l'écoulement s'arrête; le niveau se fixe exactement en *N*.

On peut alors soulever la pipette au-dessus de la solution sans que le liquide qu'elle contient s'écoule, car le diamètre du tube *c* est assez petit pour que les actions capillaires maintiennent suspendue une colonne liquide de hauteur plus grande que la différence *H* entre les niveaux *N* et *N'*.

Cet appareil donne donc le moyen de prélever automatiquement un volume constant de liquide. Sa capacité étant déterminée avec précision à diverses températures, il suffit de le peser avant et après le prélèvement pour avoir les éléments du calcul de la densité.

Il est commode, pour effectuer la pesée, de retourner le densimètre de 180° et de le suspendre au crochet de la balance par l'anse *c*. Il ne se vide pas dans cette position : en effet, le tube *t* étant lui-même très étroit, le niveau baisse seulement un peu dans ce tube, tandis qu'une petite quantité de liquide s'étale sur la paroi de l'ampoule *r*.

On peut alors essuyer l'extrémité du tube *t* avec du papier Joseph, sans risquer d'aspirer la solution qu'il contient.

Pour des mesures très précises, il convient de fermer les extrémités de l'appareil avec de petits bouchons de verre rodés. Mais, en général, cette précaution est superflue; en effet, la solution, en se refroidissant, rentre dans le réservoir *R*, et l'on sait que la diffusion de la vapeur dans les tubes capillaires est extrêmement lente.

Il faut évidemment porter d'abord le densimètre à la température de la solution. Pour cela, il suffit de le laisser séjourner pendant une heure environ dans un thermostat réservé pour cet usage. Ce thermostat peut recevoir une série de six densimètres.

Pour faire un prélèvement de solution, on enlève la

fermeture de l'éprouvette et on la remplace par un tampon d'ouate. On soulève un peu ce tampon pour introduire le densimètre, puis on le replace aussitôt. Sans ces précautions, l'air froid, tombant à la surface de la solution, y déterminerait la formation d'un feutrage d'aiguilles cristallines.

Le densimètre est alors rempli, puis retiré de l'éprouvette et placé sur un support, le réservoir en haut. La présence des cristaux n'apporte aucun obstacle au remplissage : ils tombent en effet au fond des éprouvettes quand on cesse d'agiter, et le liquide surnageant est clair.

La solution contenue dans le densimètre se prend généralement en masse par le refroidissement.

Pour l'extraire, on plonge l'appareil dans un tube jaugé de 50^{cm}³ contenant assez d'eau distillée chaude pour baigner le réservoir R et le tube capillaire cc'. Lorsque le contenu de R est redevenu liquide, on le chasse dans l'eau du tube. La pipette, soulevée au-dessus de la solution, est lavée, d'abord extérieurement, puis intérieurement, plusieurs fois, à l'eau distillée. Les lavages intérieurs se font commodément avec l'aide de la poire de caoutchouc.

L'appareil, séché à l'étuve, est prêt pour une nouvelle opération.

Les densimètres utilisés pour ce travail ont des capacités voisines de 2^{cm}³,5. Ils conviennent pour des solutions aqueuses de densité inférieure ou égale à 3.

Il résulte de très nombreuses mesures que les déterminations successives, faites à peu d'instant d'intervalle, de la densité d'une solution saturée, ne diffèrent pas de plus d'une unité de la troisième décimale à 34° et 56°, et de plus de deux ou trois unités à 80°, lorsque la densité est voisine de 3,0.

Les densimètres employés permettent donc de déterminer à $\frac{4}{1000}$ près les densités des solutions saturées à 80° et aux températures inférieures.

d. Appareil à pêcher et essorer les cristaux (fig. 4).
 — C'est un petit panier de verre dont le diamètre est un

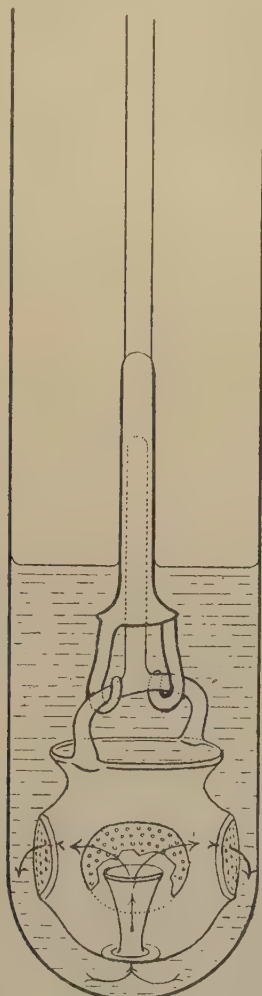


Fig. 4.

peu inférieur à celui de l'éprouvette E. Au moyen de l'anse *a* et de la tige *t*, il peut être raccordé à l'axe T₁, à

la place de l'agitateur A. Au fond est soudé un tube cylindrique ou tronconique, ouvert aux deux bouts. Quatre fenêtres ovales, fermées par des disques de tôle de platine perforés de trous d'aiguille, occupent l'équateur du petit vase.

Pour recueillir, avec cet appareil, les cristaux rassemblés au fond d'une éprouvette, on le chauffe d'abord à une température égale ou un peu supérieure à celle de la solution; on enlève le système de fermeture de l'éprouvette, puis on le replace aussitôt après avoir substitué le panier à l'agitateur. On donne à l'axe la longueur convenable pour que le panier plonge jusqu'au voisinage du fond de l'éprouvette; puis on le fait tourner à la vitesse de cinq à dix tours par seconde. Ce mouvement détermine une ascension du liquide et des cristaux par le tube central. A la sortie de ce tube, solution et cristaux sont projetés vers la périphérie du vase. Le liquide s'échappe à travers les cribles de tôle de platine, mais les cristaux demeurent prisonniers dans l'enceinte. Au bout d'une minute à peine de fonctionnement, ils y sont tous rassemblés. Sans ouvrir l'éprouvette, on soulève alors le panier plein de cristaux au-dessus de la solution, puis on lui imprime un mouvement de rotation aussi rapide que possible (environ quinze tours par seconde); les cristaux sont ainsi séparés en quelques minutes des eaux mères qui les souillaient.

Toutefois, la séparation n'est pas complète; les cristaux essorés retiennent encore une certaine quantité de liquide interposée.

L'expérience suivante permet de déterminer une limite supérieure de la quantité de liquide ainsi retenue :

Quelques grammes de sable dolomitique ont été introduits dans une éprouvette contenant de l'eau à la température ordinaire, puis recueillis avec le panier préalablement taré. Ce sable était formé de petits rhomboédres de $0^{\text{mm}},03$ à $0^{\text{mm}},1$ de côté; sa densité était 2,80.

Aussitôt après l'essorage, le panier était taré, séché ensuite à 100° avec son contenu et taré de nouveau. Les poids du sable recueilli et de l'eau retenue pouvaient être ainsi déterminés.

Le Tableau suivant donne les résultats de trois expériences :

TABLEAU II.

Poids du sable sec.	Poids de l'eau retenue par le sable.	Rapport du volume de l'eau retenue au volume du sable recueilli.
g	g	g
5,65	1,83	0,91
4,73	1,66	0,99
2,35	0,84	1,00

Ces nombres montrent que le sable retient à peu près son volume de liquide interposé.

Or, les cristaux recueillis ont (à l'exception d'une espèce) des dimensions moyennes notablement supérieures à celles des grains du sable étudié. Il est donc très vraisemblable qu'ils retiennent après essorage un volume de solution inférieur à leur propre volume.

Cette méthode de séparation est la meilleure que j'aie trouvée pour extraire les cristaux des solutions saturées à 80° et 100°.

REMARQUES RELATIVES A LA PRÉPARATION DES SOLUTIONS SATURÉES. — Le chlorure mercurique et le chlorure de potassium chimiquement purs sont introduits avec de l'eau distillée dans l'éprouvette E, en quantités pesées, telles que, dans l'état final, il y ait 1^g à 5^g de cristaux, le volume de la solution étant de 25^{cm³} à 30^{cm³}. Un excès de cristaux serait gênant : on ne pourrait les recueillir tous en une fois ; si les cristaux occupaient un trop grand volume, ils apporteraient un obstacle au prélèvement des solutions.

Il est avantageux de déterminer d'abord, par tâtonnement, les quantités de chlorure mercurique, de chlorure

de potassium et d'eau qu'il convient d'employer pour réaliser quelques solutions saturées dans lesquelles le rapport des concentrations du chlorure mercurique et du chlorure de potassium varie depuis zéro (solution saturée de chlorure mercurique pur) jusqu'à l'infini (solution saturée de chlorure de potassium pur). Ces premières mesures servent de guide pour en intercaler de nouvelles.

Les cristaux sont soigneusement observés, pour apprendre à les reconnaître, pendant qu'ils flottent dans les solutions mères. Quand la saturation est atteinte, ils sont essorés par centrifugation, extraits du panier et abandonnés à l'air libre, jusqu'à ce que la totalité des eaux mères qui les souillent ait été évaporée. Les solides ainsi obtenus sont finalement analysés, ainsi que les solutions d'où ils proviennent; celles-ci ont été prélevées avec la pipette spéciale.

Avant de recueillir les cristaux, il faut s'assurer que la composition de la solution mère ne varie plus. Il suffit pour cela de faire avec le densimètre, à quelques heures d'intervalle, deux prélèvements de solution et de vérifier que les densités trouvées ne diffèrent pas d'une quantité supérieure aux erreurs possibles. Or, lorsqu'on ajoute de l'eau au mélange de chlorure mercurique et de chlorure de potassium introduit d'abord dans l'éprouvette, il se forme des aiguilles de sels doubles qui agglomèrent les cristaux en masses compactes. Il est évidemment inutile de faire des prélèvements de solution avant que ces masses aient été complètement désagrégées et que les cristaux aient pris un aspect homogène. On constate toujours alors que la densité des solutions ne varie plus et que, par conséquent, ces solutions sont saturées.

Les durées des expériences ont été :

A 34°, de 3 ou 4 jours;

A 56°, de 2 jours;

A 80° et 100°, de 6 à 8 heures.

Pour éviter la formation de masses hétérogènes dont la désagrégation est très lente, surtout à 34°, le système a été fréquemment porté à une température un peu plus élevée que celle du thermostat; puis, quand la dissolution était complète, l'éprouvette était replacée dans le thermostat. Au point de vue de la durée des expériences, il n'y a pas grand avantage à opérer ainsi, car la solution demeure parfois longtemps sursaturée, et lorsque la sursaturation a cessé, les cristaux qui apparaissent sont souvent en longues aiguilles enchevêtrées, fines et souples; ils tournent avec l'agitateur comme un flocon de laine. Une très longue agitation est nécessaire pour les diviser en courts fragments, plus aisément séparables de la solution.

L'expérience montre que l'état final n'est pas modifié quand, après avoir refroidi ou réchauffé la solution saturée, on la porte de nouveau à la température du thermostat.

Cet état final possède donc bien les caractères de l'équilibre chimique; par conséquent le nombre des parties homogènes en lesquelles le système est partagé est déterminé par la loi des phases.

2. Méthodes analytiques. — Le nombre des analyses étant considérable, il importe beaucoup de trouver des procédés à la fois rapides et précis. Les méthodes volumétriques suivantes ont été exclusivement employées pour l'analyse des solutions.

Les cristaux ont été analysés par des méthodes pondérales plus précises.

a. ANALYSE DES SOLUTIONS (dosages volumétriques). — La portion de solution saturée, prélevée avec le densimètre, est d'abord diluée à 50^{cm³}. Dans cette solution diluée, on dose d'une part le chlorure mercurique, d'autre part les chlorures. Il est ensuite facile de calculer la con-

centration en chlorure de potassium. Toutes ces analyses ont été faites par séries de dix ou douze, ce qui permet d'obtenir des résultats plus comparables.

1° *Dosage du chlorure mercurique.* — La méthode employée a, d'après M. Denigès ⁽¹⁾, été proposée par Namias et étudiée ensuite par M. Laborde. Elle consiste à réduire le chlorure mercurique dissous, à l'état de calomel, par une solution titrée de chlorure stanneux. La fin de la réaction est marquée par l'apparition d'une teinte brunâtre persistante, due à la mise en liberté de mercure métallique. Le virage ne se fait nettement qu'en présence d'acétate d'ammonium.

J'ai appliqué cette méthode de la manière suivante :

La solution de chlorure stanneux est préparée en dissolvant à chaud 2^g, 24 d'étain pur dans 25^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré pur, et diluant à 500^{cm³} avec de l'eau distillée.

Pour la titrer, il est commode d'employer :

Une solution renfermant par litre 200^g d'acétate d'ammonium cristallisé et 200^g d'acide acétique (solution A);

Une solution renfermant 2 pour 100 de chlorure mercurique et 1 à 2 pour 100 de chlorure de potassium (solution B).

10^{cm³} de la solution B, additionnés de 5^{cm³} de la solution A, sont placés dans un vase conique de 70^{cm³} environ. Il faut verser dans ce mélange 10^{cm³} de la solution stanneuse (très récemment préparée), contenue dans une burette, pour obtenir une teinte brunâtre persistante après une demi-minute d'agitation.

10^{cm³} de la solution stanneuse fraîchement préparée

(¹) DENIGÈS, *Précis de Chimie analytique*, 3^e édition, p. 543.

correspondent donc à 0^g,02 de chlorure mercurique dissous.

Pour doser le chlorure mercurique dans une solution de titre inconnu, on reproduit autant que possible les conditions du titrage : on substitue à la solution B un volume connu de la solution à analyser choisi de façon que la quantité de solution stanneuse employée soit voisine de 10^{cm³}. On a soin que les volumes d'acétate d'ammonium et de chlorure stanneux ajouté soient dans le rapport de 1 à 2. Une solution de chlorure stanneux est préparée pour chaque série d'analyses, et utilisée immédiatement.

Le Tableau III donne les résultats d'analyses de quelques solutions de compositions connues.

TABLEAU III.

N ^o .	Volumen de solution stanneuse ajoutés. cm ³	Poids de HgCl ² trouvé dans 100 ^{cm³} .	Composition des solutions analysées.	
			Poids de HgCl ² dans 100 ^{cm³} de solution.	Poids de KCl dans 100 ^{cm³} de solution.
			g	g
1	17,4	3,48	3,50	0,500
2	16,5	3,30	3,33	0,666
3	14,9	2,98	3,00	1,000
4	10,0	2,00	2,00	2,000
5	6,6	1,32	1,33	2,666

Ces nombres montrent :

1^o Que la concentration en chlorure de potassium n'a pas d'influence sensible sur la fin de la réaction;

2^o Que le volume de solution stanneuse ajouté peut varier sans inconvénients dans de larges limites;

3^o Que les concentrations trouvées sont approchées à moins de $\frac{1}{100}$.

2° *Dosage des chlorures.* — Le mercure est d'abord précipité à l'état d'oxyde, avec une solution de potasse à peu près normale, dans un volume connu de solution placée dans un tube jaugé de 20^{cm}³. La potasse est ajoutée en très léger excès (1). Le volume est complété à 20^{cm}³ avec de l'eau distillée, puis la solution est rendue homogène par agitation et filtrée (2). Cette solution renferme à l'état de chlorure de potassium tout le chlore qui, dans la solution primitive, était combiné au potassium ou au mercure.

Dans 10^{cm}³ du liquide filtré, exactement neutralisés au moyen d'une goutte d'acide nitrique pur et d'un petit excès de carbonate de calcium précipité pur, on dose les chlorures suivant la méthode connue de Mohr.

Les solutions (1, ..., 5), dans lesquelles le chlorure de potassium a déjà été dosé, ont été analysées par cette méthode. Le Tableau suivant permet de comparer les concentrations trouvées aux concentrations vraies.

Ces résultats montrent que la concentration en chlorure de potassium peut être déterminée avec une approximation supérieure à $\frac{1}{50}$ lorsque les valeurs du rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ sont comprises entre 7 (solution 1) et $\frac{1}{2}$ (solution 2) (3). Or, toutes les solutions saturées qui ont été analysées par cette méthode satisfont à cette condition. Leurs concentrations en chlorure de potassium sont donc connues à $\frac{1}{50}$ près et leurs concentrations en chlorure mer-

(1) Le précipité qui se forme, quand on ajoute goutte à goutte la solution de potasse, est d'abord jaune sale; sa couleur devient brun foncé quand la précipitation est à peu près complète; puis elle vire rapidement au jaune brillant. La solution est à ce moment très faiblement alcaline.

(2) La filtration se fait sans difficulté en solution à peine alcaline; mais s'il y a un excès notable de potasse, le précipité passe à travers le filtre.

(3) Les concentrations sont exprimées en poids de KCl et HgCl₂ dissous dans 100^{cm}³ de solution.

TABLEAU IV.

N ^o .	Volume de solution $\frac{N}{10}$ de nitrate d'argent employé.	Poids de KCl équivalent au chlore combiné				à K et à Hg		à Hg		Poids de KCl	
		dans 100cm ³ de solution.				dans 100cm ³ de solution.		dans 100cm ³ de solution.		dans 100cm ³ de solution.	
		à K et à Hg		à Hg		à K et à Hg		à Hg		à K et à Hg	
		Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
1	16,2	2,41	2,425	1,91	1,925	0,56	0,500	0,66	0,666	1,000	2,000
2	16,6	2,47	2,48	1,81	1,81	0,98	1,000	1,97	2,000	2,666	2,666
3	17,6	2,62	2,65	1,64	1,65						
4	20,6	3,07	3,10	1,10	1,10						
5	22,7	3,38	3,39	0,73	0,72						

curique à $\frac{1}{100}$ près. Cette approximation a été trouvée suffisante ⁽¹⁾.

Remarque. — La précision du dosage de chlorure de potassium diminue avec la valeur du rapport $\frac{C_{KCl}}{C_{HgCl_2}}$:

En effet, pour trouver la concentration en chlorure de potassium, on fait la différence de deux termes qui ne sont connus qu'à $\frac{1}{100}$ près; le premier terme est la quantité de chlorure de potassium équivalente à la totalité du chlore combiné dans 100^{cm}³ de solution; le second terme est la quantité de chlorure de potassium équivalente au chlore combiné au mercure dans 100^{cm}³ de solution.

L'erreur relative sur leur différence est d'autant plus grande que cette différence est plus petite et que les deux termes sont plus grands (ou que C_{HgCl_2} est plus grand), c'est-à-dire que le rapport $\frac{C_{KCl}}{C_{HgCl_2}}$ est plus petit.

Quand $\frac{C_{KCl}}{C_{HgCl_2}}$ devient très petit, la méthode n'est plus applicable. Par exemple, si une solution renferme 0,04 molécule-gramme de KCl et 1,00 molécule-gramme de HgCl₂ dans 100^{cm}³, la quantité de KCl équivalente à la totalité du chlore est 2,04 molécules-grammes et la quantité de chlorure de potassium équivalente au chlore combiné au mercure est 2,00 molécules-grammes.

L'analyse ne donne ces deux nombres qu'avec une approximation de $\frac{1}{100}$. Par conséquent, la concentration

(1) Il résulte de très nombreuses analyses que les différences entre les compositions analytiques de deux échantillons d'une solution saturée atteignent exceptionnellement $\frac{1}{100}$ de la concentration en chlo-

rure de potassium et $\frac{1}{200}$ de la concentration en chlorure mercurique.

Bien que la précision absolue de la méthode employée ne soit pas très élevée, les concentrations trouvées sont donc très comparables; et c'est ce qui importe le plus dans ce genre de travail.

trouvée en chlorure de potassium peut varier de $0^{\text{mol}},00$ à $0^{\text{mol}},08$ de KCl dans 100^{cm^3} de solution.

Ces méthodes volumétriques ne conviennent donc pas pour l'étude des solubilités du chlorure mercurique dans les solutions diluées de chlorure de potassium, (*voir* 2^e Partie, Chap. II). Elles ne donnent pas non plus avec une approximation suffisante les compositions des sels doubles cristallisés :

La teneur en eau de ces cristaux joue en effet un rôle très important dans l'interprétation de leur constitution ; or, cette teneur est voisine de 4 pour 100 ; lorsqu'on l'évalue par différence, on retranche de 100 la somme ($C_{\text{KCl}} + C_{\text{HgCl}_2}$). Les méthodes volumétriques précédentes ne donnant cette somme qu'à $\frac{1}{100}$ près, on peut trouver de 3 à 5 pour 100 d'eau dans un sel qui'en renferme exactement 4 pour 100.

Il était donc nécessaire de trouver une autre méthode d'analyse des cristaux, ou un procédé de dosage direct et précis de l'eau.

b. ANALYSE DES CRISTAUX. — La méthode employée repose sur la facilité avec laquelle les cristaux se décomposent en chlorure mercurique, chlorure de potassium et eau, et sur les grandes différences des propriétés de ces trois substances.

Au moyen de l'appareil représenté par la figure suivante on dose séparément, en une seule opération, le chlorure mercurique, le chlorure de potassium et l'eau.

Cet appareil se compose d'un tube de verre AB de 25^{cm} à 30^{cm} de longueur et de 1^{cm} de diamètre, sur lequel (aux deux tiers de la longueur environ) a été soufflé un renflement R.

Ce tube peut être suspendu entre deux colonnes à ponce sulfurique, dont l'une, C_1 , communique directement avec l'extérieur, et l'autre, C_2 , avec un flacon aspirateur rempli d'eau.

Après avoir été lavé et séché, le tube est taré. Les cristaux à analyser sont introduits dans l'ampoule R par l'extrémité A, et leur poids (300^{mg} à 500^{mg}) est exactement déterminé. Le tube AB est alors mis en place et l'écoulement d'eau est réglé de manière qu'il passe à peu

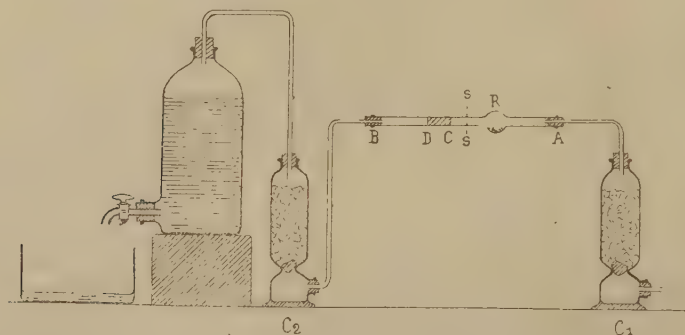


Fig. 5.

près 250^{cm^3} en 20 minutes, soit deux gouttes de $0^{\text{e}},1$ par seconde.

L'ampoule est d'abord chauffée très légèrement au-dessus de la flamme d'un bec Bunsen, tenu à la main : un peu d'eau se condense à sa partie supérieure, et dans le tube, vers B; elle est peu à peu vaporisée et entraînée par le courant d'air sec qui traverse le tube. En chauffant avec précaution les régions où l'eau se condense, on arrive à l'éliminer très vite. Deux ou trois opérations semblables suffisent en général pour que les cristaux soient complètement déshydratés.

Les dernières portions d'eau enlevées aux cristaux entraînent toujours des traces de chlorure mercurique; mais l'eau étant condensée et vaporisée plusieurs fois avant d'être éliminée du tube, il est facile d'en séparer la petite quantité de chlorure mercurique entraînée; celle-ci reste dans le tube.

Pour séparer le chlorure mercurique du chlorure de

potassium, il suffit de chauffer avec précaution l'ampoule, puis les régions où le sublimé se dépose, de façon à amener celui-ci jusqu'en D. Ces opérations sont répétées jusqu'à ce que, en chauffant fortement l'ampoule, il ne se dépose plus de sublimé sur les parois du tube. Le chlorure mercurique forme alors un anneau dans la région CD et le chlorure de potassium une masse bulleuse dans l'ampoule.

20 à 25 minutes suffisent pour séparer par ce procédé les trois constituants des cristaux.

Après refroidissement, le tube est lavé extérieurement, essuyé avec du papier Joseph, et taré. La perte de poids représente le poids de l'eau.

Il est ensuite divisé suivant SS en deux fragments A et B qui sont tarés séparément; puis le chlorure mercurique contenu dans le fragment A et le chlorure de potassium contenu dans le fragment B sont dissous, et ces fragments, après avoir été lavés et séchés, sont de nouveau tarés.

La différence des tares de la partie A représente le poids du chlorure de potassium.

La différence des tares de la partie B représente le poids du chlorure mercurique.

Pour étudier la précision de cette méthode, j'ai analysé plusieurs mélanges de composition connue, préparés en introduisant dans l'ampoule R des poids connus (déterminés à $\pm 0^{\text{mg}}, 2$) de chlorure mercurique, d'eau et de chlorure de potassium chimiquement purs. En présence d'un excès d'eau, ces trois constituants réagissent l'un sur l'autre et forment un ou plusieurs sels doubles. Dans ces conditions, il n'est pas douteux que la composition d'un sel double pur quelconque puisse être déterminée par cette méthode avec la même précision que la composition des mélanges analysés.

Le Tableau suivant donne en regard des poids de chlo-

rure mercurique, de chlorure de potassium et d'eau, dans deux mélanges, les poids de ces substances trouvés par l'analyse.

TABLEAU V.

Constituants des mélanges.	Premier mélange.		Deuxième mélange.	
	Poids mélangés.	Poids trouvés.	Poids mélangés.	Poids trouvés.
Hg Cl ² ...	0,4170	0,4159	0,3462	0,3459
K Cl....	0,0948	0,0944	0,1887	0,1874
H ² O....	0,0602	0,0607	0,0805	0,0815

Ces nombres montrent que les plus grandes différences entre les poids mélangés et les poids trouvés sont voisines de 1^{mg}. Or, il est commode d'employer, pour l'analyse des sels doubles cristallisés, un poids de cristaux voisin de 500^{mg}; et, dans ces conditions, le poids du chlorure mercurique séparé est compris entre 300^{mg} et 400^{mg}; celui du chlorure de potassium est compris entre 50^{mg} et 200^{mg}; celui de l'eau est de 20^{mg} environ. Par conséquent, l'erreur relative commise sur les poids de chlorure mercurique est dans tous les cas inférieure à $\frac{1}{300}$; l'erreur sur les poids de chlorure de potassium peut atteindre $\frac{1}{50}$ lorsque le sel analysé est pauvre en chlorure de potassium; elle est de l'ordre de $\frac{1}{200}$ lorsque le sel analysé est riche en chlorure de potassium; l'erreur sur les poids d'eau peut atteindre $\frac{1}{10}$.

Remarque. — D'après le Tableau précédent, les poids d'eau trouvés sont un peu trop forts et les poids de chlorure mercurique sont un peu trop faibles. Ces résultats s'expliquent aisément par l'entraînement d'une petite quantité de chlorure mercurique hors du tube AB.

Les poids de chlorure de potassium trouvés sont aussi un peu trop faibles; cela est dû non à des pertes par volatilisation et entraînement, mais très probablement à une

double décomposition partielle entre le chlorure de potassium et le verre de l'ampoule. Le poids du tube de verre augmente en effet légèrement pendant l'analyse (j'ai observé cette augmentation un très grand nombre de fois; elle ne dépasse pas 1^{me}). C'est évidemment la région de l'ampoule dont le poids augmente, car c'est la seule qui soit chauffée fortement; et il ne semble pas douteux que l'augmentation provienne de la substitution d'une petite quantité de potassium qui s'engage dans un silicate insoluble, à une quantité équivalente de sodium ou de calcium qui passe à l'état de chlorure soluble.

Pour supprimer l'erreur due à cette augmentation de poids du tube, il suffit de procéder de la manière suivante : on ne dissout pas le sel contenu dans l'ampoule R, mais on tare ensemble les fragments A et B du tube AB, après avoir dissous seulement le chlorure mercurique contenu dans le fragment B. En retranchant cette tare de la tare du tube entier, vide, déterminée avant l'analyse, on obtient évidemment le poids du chlorure de potassium combiné dans le lot de cristaux analysé, indépendamment des réactions qui ont pu s'accomplir entre ce chlorure de potassium et le verre de l'appareil.

Toutefois, si l'on procède de cette manière, il faut tenir compte du poids des fragments de verre perdus en sectionnant le tube AB, tandis que cette précaution est inutile lorsqu'on emploie la première méthode.

Dans les mélanges précédents, qui renferment respectivement 0^g,0948 et 0^g,1888 de chlorure de potassium, j'ai trouvé 0^g,0948 et 0^g,1884 en appliquant la deuxième méthode au lieu de 0^g,0944 et 0^g,1874 trouvés par la première.

La deuxième méthode permet donc d'obtenir des résultats plus approchés que la première.

CHAPITRE III.

Exposé et discussion des résultats expérimentaux.

1. Le système $\text{HgCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ a été étudié aux températures de 34° , 56° , 80° et 100° (1).

Les résultats obtenus sont résumés dans les Tableaux VII, ..., XI et les graphiques qui les accompagnent.

Les compositions des solutions sont exprimées en grammes de chlorure mercurique, de chlorure de potassium et d'eau pour 100^g de solution. Elles sont représentées dans un système de coordonnées rectangulaires par les points du plan qui ont pour abscisses les concentrations en chlorure de potassium et pour ordonnées les concentrations en chlorure mercurique.

Les compositions des solides extraits de ces solutions sont exprimées et représentées graphiquement de la même manière.

Des traits en pointillé réunissent les points figuratifs des solides analysés aux points figuratifs des solutions d'où ils proviennent.

Les droites en trait fin qui partent de l'origine des coordonnées ont pour coefficients angulaires les rapports simples $\frac{2}{1}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{1}{1}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$ des concentrations (exprimées en molécules-grammes pour un poids ou un volume donné de solution ou de cristaux) du chlorure mercurique et du chlorure de potassium.

Tout ces traits facilitent la discussion des résultats analytiques.

Dans les Tableaux suivants, on a distingué les solutions

(1) Ce sont les températures d'ébullition de l'éther, de l'acétone, du benzène et de l'eau sous une pression voisine de 760^{mm}.

qui déposent une seule espèce cristalline de celles qui déposent deux espèces cristallines différentes. La présence simultanée de deux espèces solides a été constatée directement dans un certain nombre de cas. Dans les autres, l'application de la loi des phases au système étudié a permis de trouver le nombre des phases solides :

Une solution saturée de deux sels, en présence d'une phase cristalline et de vapeur d'eau, constitue un système bivariant. Le système, considéré à température constante, est univariant; par conséquent, la concentration de l'un des sels dans la solution saturée ou dans une phase solide de composition variable est fonction de la concentration de l'autre sel. Il en résulte que toutes les solutions saturées à une température déterminée peuvent être représentées par une courbe plane; il en est de même des phases solides dont la composition est variable.

Lorsqu'il y a deux phases solides ou plus, le système, à température constante, est invariant, et réciproquement.

Entre les courbes figuratives des cristaux et des solutions à une température donnée existent les relations suivantes :

1° Lorsque, à un fragment de la courbe des solutions, correspond un point de la courbe des cristaux (c'est-à-dire lorsque la composition des cristaux est indépendante de la composition des solutions mères entre certaines limites), la phase cristalline est unique : c'est une combinaison définie.

2° Lorsque, à un fragment de la courbe des solutions, correspond point par point un fragment de la courbe des cristaux (c'est-à-dire lorsque, entre certaines limites, la composition des cristaux est variable et déterminée par celle de la solution) il n'y a qu'une phase solide : c'est un cristal mixte.

3° Lorsque, à un fragment de la courbe des cristaux,

correspond un point de la courbe des solutions (c'est-à-dire lorsque la composition globale des cristaux qui se déposent dans une solution déterminée est variable), il y a deux phases cristallines au moins : le point figuratif de la solution est un point anguleux.

Cette dernière règle permet de distinguer les solutions qui engendrent plusieurs espèces de cristaux de celles qui n'engendrent qu'une seule espèce.

Toutefois, il faut observer que la composition des cristaux déposés dans une solution quelconque est en général différente de celle des solides séparés de cette solution : en effet, ces derniers sont des mélanges des cristaux que l'on se proposait de recueillir, avec les espèces en général différentes, provenant de l'évaporation des eaux mères qui souillaient ces cristaux. Les compositions des solides analysés dépendent donc, entre autres choses, de la proportion de liquide qui a échappé à l'essorage. Si cette proportion de liquide n'est pas constante, on trouvera que la composition des solides extraits de plusieurs solutions identiques est variable, même dans le cas où une seule espèce cristalline est engendrée dans ces solutions.

Mais l'expérience montre que les variations ainsi explicables sont très faibles : le Tableau suivant met en regard les compositions d'un certain nombre de solutions et celles des solides qui en ont été séparés.

TABLEAU VI.

Composition				
des solutions.		des solides.		
Hg Cl ² .	K Cl.	Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
37,8	6,5	82,6	11,8	5,6
37,7	6,7	82,6	11,8	5,6
37,4	7,8	81,4	15,3	3,2
37,6	8,0	81,5	15,3	3,0
60,5	11,8	82,2	14,8	2,9
60,3	11,6	82,1	15,0	2,9
42,9	23,4	65,2	30,6	4,2
42,2	23,7	65,0	30,9	4,1
47,0	27,5	61,7	34,1	4,2
46,7	27,2	61,9	33,9	4,1

On voit que, dans tous ces cas, lorsque les compositions des solutions mères sont identiques (aux erreurs d'analyse près), celles des solides qui en sont extraits sont également identiques (aux erreurs d'analyse près).

Il est donc légitime de conclure à la présence simultanée de plusieurs espèces cristallines lorsque la variation de composition des solides extraits de plusieurs solutions identiques n'est pas explicable par les erreurs analytiques. Cette règle pratique a été appliquée aux résultats rassemblés dans les Tableaux suivants :

TABLEAU VII.

Expériences faites à 34° (voir fig. 6, p. 36).

N ^o .	Densités des solutions.	Composition centésimale					Nombre des phases solides.	Formules des solides analysés.
		des solutions		des solides analysés				
		HgCl ² .	KCl.	HgCl ² .	KCl.	H ² O.		
1...	1,068	8,55	0,00	100,0	0,00	0,00	1	HgCl ²
2...	1,202	19,14	2,6	"	"	"		"
3...	"	27,2	4,2	"	"	"		"
4...	"	34,1	5,4	"	"	"		"
5...	"	36,5	6,0	"	"	"		"
6...	1,497	37,0	6,0	"	traces	"		"
7...	1,513	37,5	6,0	96,0	2,8	"	2	"
8...	1,511	37,3	5,9	83,7	11,2	"		"
9...	1,525	37,8	6,5	82,6	11,8	5,6	1	2,0HgCl ² .1,05KCl.2,0H ² O
10...	1,533	37,7	6,7	82,6	11,8	5,6		
11...	1,545	37,6	7,3	82,7	11,7	5,6		
12...	1,549	37,7	7,3	82,0	12,5	5,5	2	"
13...	1,549	37,9	7,6	82,1	14,9	3,0		
14...	1,534	37,4	7,8	81,4	15,3	3,2	1	3,0HgCl ² .2,0KCl.1,7H ² O
15...	1,530	37,6	8,0	81,5	15,3	3,2		

16...	1,526	36,9	8,1	79,3	17,6	3,3	2	(HgCl ²) _{1,0} .(KCl) _{1,0} .(H ₂ O) ^{0,7}
17...	1,523	36,7	8,3	75,8	20,4	3,8		
18...	1,512	35,9	8,2	75,6	20,7	3,7	1	(HgCl ²) _{1,0} .(KCl) _{1,1} .(H ₂ O) ^{0,7}
19...	1,486	34,5	8,5	75,6	20,6	3,8		
20...	1,386	27,9	9,6	75,6	20,7	3,7		
21...	1,368	25,5	11,4	75,2	20,8	3,6		
22...	1,428	26,8	14,9	74,8	21,3	3,8	2	HgCl ² .2KCl.H ₂ O
23...	1,561	30,8	20,0	73,5	23,0	3,6		
24...	1,620	32,6	22,0	73,2	23,1	3,7		
25...	1,624	33,0	21,9	69,2	26,9	3,8		
26...	1,624	33,0	21,9	64,0	31,9	4,0	1	HgCl ² .2KCl.H ₂ O
27...	1,621	32,8	21,9	62,0	34,1	3,9		
28...	"	29,0	23,0	61,9	34,0	4,1		
29...	"	24,5	24,8	61,9	34,0	4,1		
30...	1,459	20,6	26,7	60,4	"	"	2	"
31...	1,459	20,7	26,5	30,0	"	"		
32...	"	17,8	26,8	traces	"	"	1	KCl
33...	"	12,2	27,0	id.	"	"		
34...	"	8,4	27,3	id.	"	"		
35...	"	4,5	27,5	id.	"	"		
36...	"	0,0	27,8	0,00	"	0,00		

Nota. — Quelques-unes de ces mesures ont été faites avec un appareil différent de celui qui a été décrit, et qui ne se prêtait pas à la détermination des densités.

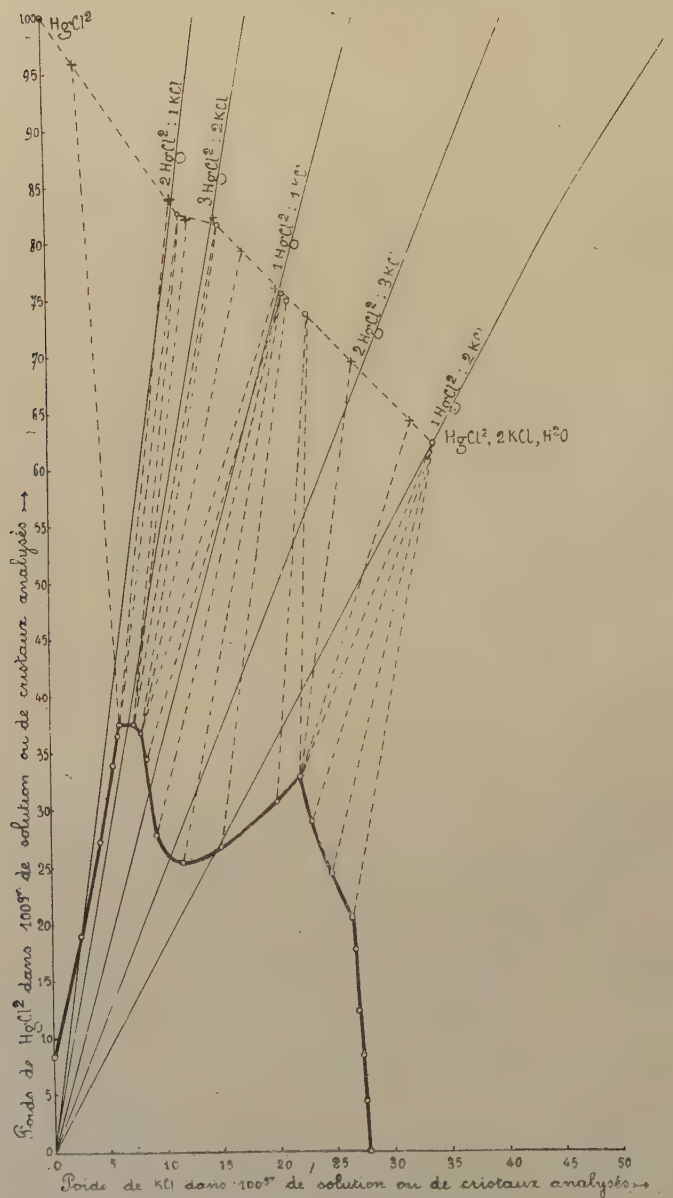


Fig 6 (voir Tableau VII, p. 34).

Compositions des solutions saturées à 34°, et des solides séparés de ces solutions.

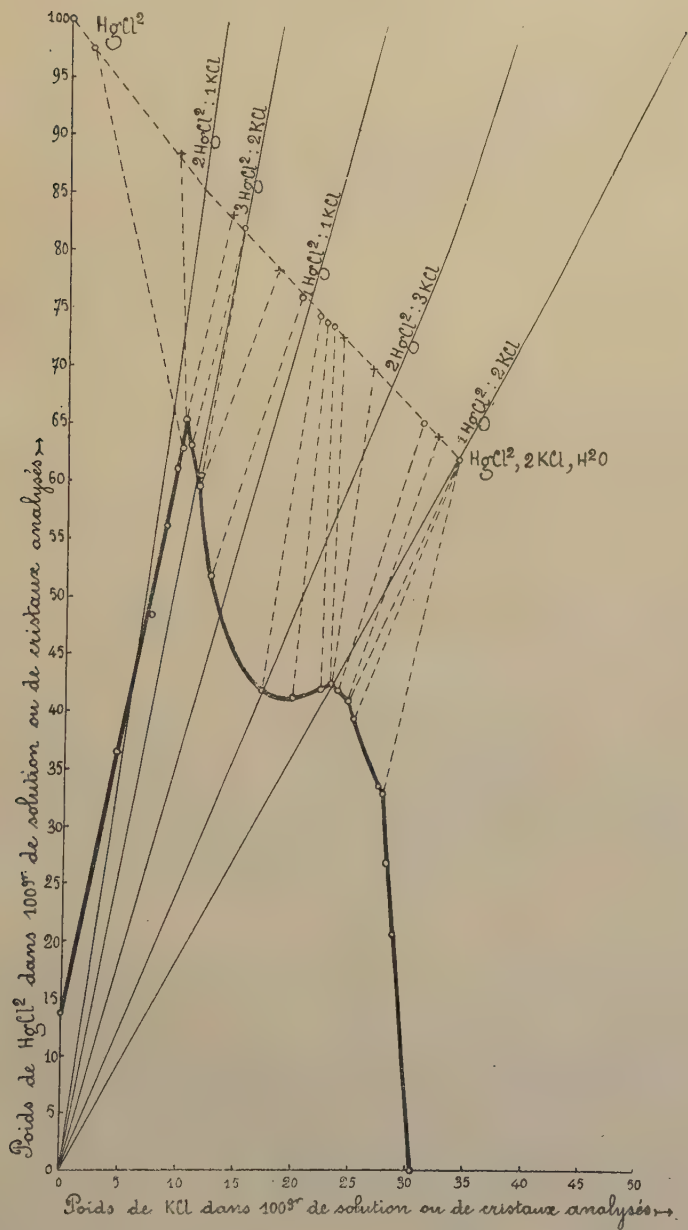


Fig. 7 (voir Tableau VIII, p. 38).

Compositions des solutions saturées à 56° , et des solides séparés de ces solutions.

TABLEAU VIII.

Expériences faites à 56° (voir fig. 7, p. 37).

Composition centésimale							
N ^{os} .	Densités des solutions.	des solutions		des solides analysés		Nombre des phases solides.	
		HgCl ² .	K Cl.	HgCl ² .	K Cl. H ² O.		
1....	1,109	13,7	0,00	100,0	0	}	
2....	1,459	36,6	4,6	"	traces		"
3....	1,745	48,5	7,4	"	id.		"
4....	1,985	56,3	8,7	"	id.	}	
5....	2,187	61,3	9,4	"	id.		"
6....	2,292	62,8	9,9	97,5	1,9 0,4		(HgCl ²) ¹ .(K Cl) ^{0,1} .(H ² O) ^{0,1}
7....	2,419	65,4	10,3	88,4	9,6 2,0	}	
8....	2,420	65,9	10,1	83,3	14,0 2,7		"
9....	2,310	63,2	10,5	82,3	14,9 3,0	}	
10....	2,243	60,5	11,8	82,2	14,8 2,9		(HgCl ²) ¹ .(K Cl) ^{0,66} .(H ² O) ^{0,55}
11....	2,226	60,3	11,6	82,1	15,0 2,9		"
12....	2,202	60,0	11,8	81,8	15,3 3,0	}	
13....	2,204	59,9	11,1	81,8	15,3 3,0		"
14....	2,200	59,3	11,3	78,4	18,0 3,6		"

15....	1,958	52,1	12,5	76,5	20,0	3,7	}	1	}	$(\text{HgCl}^2)^1.(\text{KCl})^{1,0}.$
16....	1,738	41,9	17,0	74,6	21,8	3,6				
17....	1,770	41,4	19,5	74,0	22,3	3,6	}	1	}	$(\text{HgCl}^2)^1.(\text{KCl})^{1,1}.$
18....	1,841	42,1	22,2	73,8	22,7	3,6				
19....	1,866	42,7	22,8	72,5	23,7	3,8	}	2	}	"
20....	1,865	42,3	22,9	70,0	26,2	3,8				
21....	1,889	42,9	23,4	65,2	30,8	4,0	}	1	}	$(\text{HgCl}^2)^1.(\text{KCl})^{1,7}.$
22....	1,877	42,2	23,7	65,0	30,9	4,1				
23....	1,871	41,3	24,6	64,2	31,9	3,9	}	2	}	"
24....	1,871	41,3	24,4	61,8	34,1	4,1				
25....	1,853	40,8	24,6	61,9	33,9	4,2	}	1	}	$(\text{HgCl}^2)^1.(\text{KCl})^{2,0}.$
26....	1,837	40,2	24,8	61,9	34,1	4,0				
27....	1,822	39,6	25,0	61,6	34,3	4,1	}	1	}	
28....	1,796	38,4	25,0	61,7	34,1	4,1				
29....	1,709	33,5	27,3	61,7	34,0	4,1	Les cristaux n'ont pas été analysés parce qu'il est facile de reconnaître la présence simultanée de KCl et $(\text{HgCl}^2)^1.(\text{KCl})^2.(\text{H}^2\text{O})^1.$			
30....	1,702	33,1	27,3							
31....	1,706	32,8	27,8							
32....	1,673	31,9	27,0	traces	"	"	}	1	}	KCl
33....	1,570	27,0	28,0	id.	"	"				
34....	1,457	20,4	28,7	id.	"	"	}			
35....	1,196	0,0	30,4	0,0	1,00	0,0				

TABLEAU IX.

Mesures faites à 80° (voir fig. 8, p. 42).

N ^{os} .	Densités des solutions.	Composition centésimale					Nombre des phases solides.	Formules des solides recueillis.	
		des solutions		des solides recueillis					
		HgCl ² .	KCl.	HgCl ² .	KCl.	H ² O.			
1....	1,194	23,4	0,00	100,0	0	0	}	HgCl ²	
2....	1,600	45,6	4,4	"	"	"		"	
3....	1,911	56,5	6,7	"	"	"		"	
4....	2,16	62,5	8,0	"	"	"		"	
5....	2,509	69,4	9,2	96,7	2,4	0,9		(HgCl ²) ¹ . (KCl) ^{0,4} . (H ² O) ^{0,1}	
6....	3,037	76,7	10,7	96,3	3,0	0,7	}	(HgCl ²) ¹ . (KCl) ^{0,62} . (H ² O) ^{0,53}	
7....	3,038	76,3	10,7	87,2	10,9	2,0			2
8....	3,020	76,0	11,0	83,2	14,0	2,8	}	(HgCl ²) ¹ . (KCl) ^{0,66} . (H ² O) ^{0,53}	
9....	2,975	75,6	11,2	83,1	14,0	2,9			1
10....	2,950	74,3	11,5	83,1	14,0	2,9			1
11....	2,900	74,4	11,4	82,6	14,5	2,9			1
12....	2,832	72,8	12,1	82,4	14,8	2,8			1
13....	2,787	71,8	13,2	82,2	14,9	2,9	}	(HgCl ²) ¹ . (KCl) ^{0,66} . (H ² O) ^{0,53}	
14....	2,765	71,4	12,8	81,9	15,2	2,9			2
15....	2,765	71,2	13,1	78,4	18,3	3,3			2

46....	2,724	70,8	13,1	78,2	18,2	3,6	$(\text{HgCl}^{12})^1.(\text{KCl})^{0,9}.(\text{H}^2\text{O})^{0,1}$
47....	2,542	66,7	13,6	77,4	19,1	3,6	"
48....	2,311	61,7	14,7	75,7	20,6	3,7	"
49....	2,110	53,5	19,5	75,4	21,0	3,6	"
50....	2,096	52,0	21,2	74,8	21,5	3,7	"
51....	2,109	51,2	22,5	73,7	22,7	3,6	+
52....	2,138	51,5	24,1	72,9	23,4	3,7	$(\text{HgCl}^{12})^1.(\text{KCl})^{1,2}.(\text{H}^2\text{O})^{0,7}$
53....	2,149	51,9	24,1	71,7	24,6	3,7	"
54....	2,153	52,0	24,3	69,5	26,9	3,6	"
55....	2,134	51,3	25,6	66,8	26,6	3,6	$(\text{HgCl}^{12})^1.(\text{KCl})^1.(\text{H}^2\text{O})^{0,8}$
56....	2,110	49,0	26,5	65,6	30,7	3,6	$(\text{HgCl}^{12})^1.(\text{KCl})^{1,7}.(\text{H}^2\text{O})^{0,8}$
57....	2,095	48,5	26,9	64,6	31,4	3,9	"
58....	2,092	48,4	26,9	62,4	33,5	4,1	"
59....	2,063	47,0	27,5	61,7	34,1	4,2	$(\text{HgCl}^{12})^1.(\text{KCl})^2.(\text{H}^2\text{O})^1$
60....	2,040	46,7.	27,2	61,9	33,9	4,2	"
61....	1,995	45,0	28,3	Le sel double tombe au fond de la solution; le chlorure de potassium surnage.			"
62....	1,771	36,8	28,7	traces	"	+	"
63....	1,520	24,5	30,0	id.	"	"	"
64....	1,104	0,0	33,6	0,0	100,0	0,0	KCl

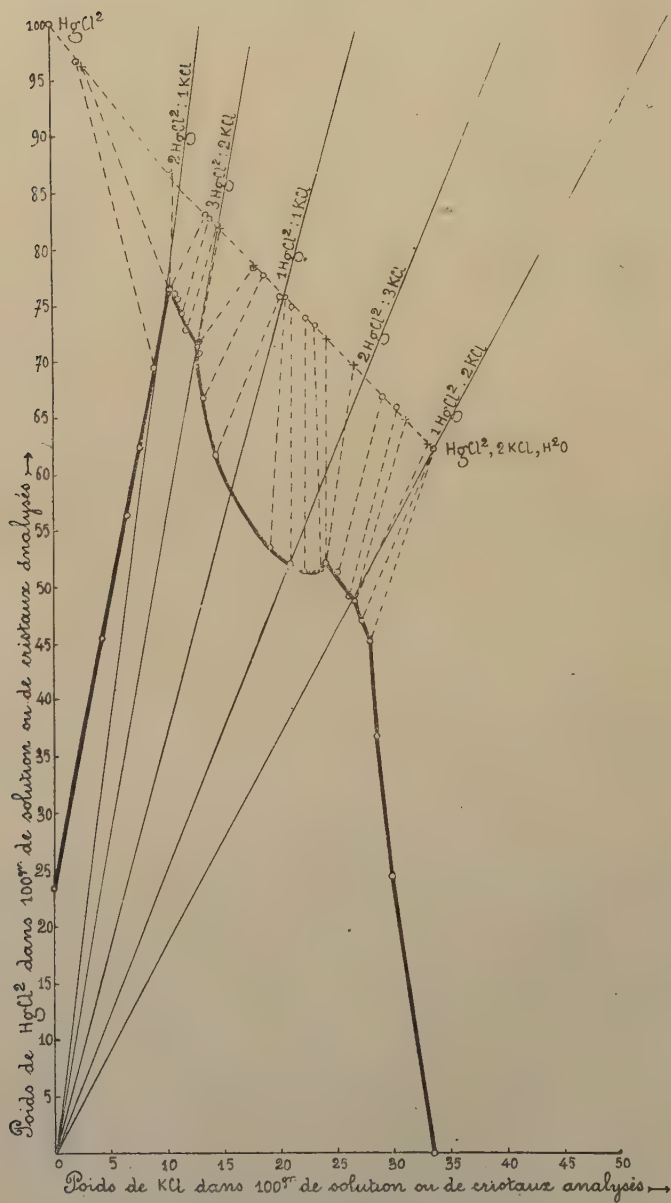


Fig. 8 (voir Tableau IX, p. 40).

Compositions des solutions saturées à 80°, et des solides séparés de ces solutions.

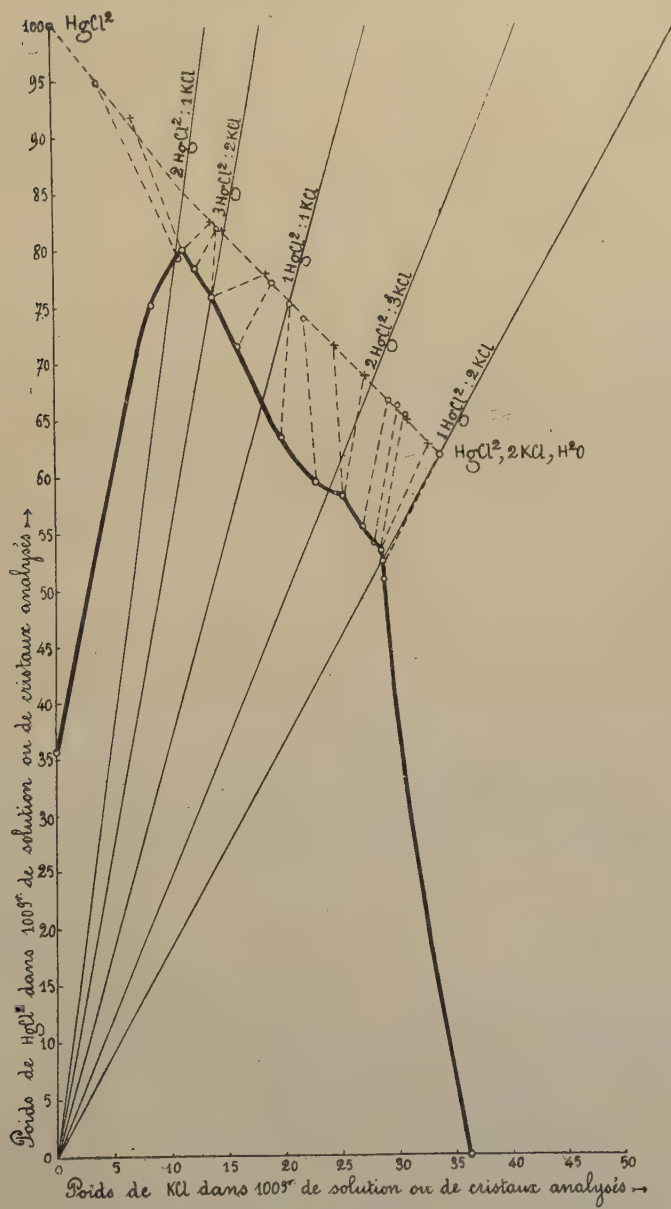


Fig. 9 (voir Tableau X, p. 44).

Compositions des solutions saturées à 100°, et des solides séparés de ces solutions.

TABLEAU X.

Mesures faites à 100° (voir fig. 9, p. 43).

N ^o .	Densités des solutions.	Composition centésimale						Nombre des phases solides.	Formules des solides analysés.
		des solutions		des solides recueillis					
		HgCl ² .	KCl.	HgCl ² .	KCl.	H ² O.			
1....	1,348	36,0	0,0	100,0	0,0	0,0	1	HgCl ²	
2....	2,75	75,3	8,8	"	"	"			
3....	3,31	79,5	11,3	95,0	4,0	1,0	2	(HgCl ²) ¹ .(KCl) ^{0,1} .(H ² O) ^{0,1}	
4....	3,39	80,5	11,7	92,0	7,0	1,0			
5....	3,37	80,2	11,3	82,8	14,4	2,8	1	(HgCl ²) ¹ .(KCl) ^{0,63} .(H ² O) ^{0,33}	
6....	3,26	78,5	12,5	82,6	14,5	2,9			
7....	3,12	76,0	13,9	82,0	15,0	3,0	2	"	
8....	3,12	76,2	14,1	78,0	18,7	3,3			
9....	2,90	71,7	16,2	77,2	19,2	3,6	1	(HgCl ²) ¹ .(KCl) ^{0,8} .(H ² O) ^{0,7}	
10....	2,53	63,8	19,9	75,5	21,0	3,5			
11....	2,42	59,8	22,9	74,2	22,1	3,7		(HgCl ²) ¹ .(KCl) ^{1,1} .(H ² O) ^{0,7}	

42....	2,42	58,3	25,0	71,7	24,7	3,6	}	2	"
43....	2,42	58,6	25,4	68,9	27,4	3,7			
44....	2,40	58,1	26,2	67,1	29,6	3,3	}	1	(HgCl ²) ¹ .(KCl) ^{1,6} .(H ² O) ^{0,8}
45....	2,35	55,8	27,1	66,5	30,3	3,2			
46....	2,30	54,3	28,1	65,7	31,0	3,3			
47....	2,30	53,4	28,7	65,1	31,0	3,9	}	2	"
48....	2,30	53,8	28,3	62,9	33,0	4,1			
49....	2,29	52,9	29,4	62,0	33,9	4,1	}	1	(HgCl ²) ¹ .(KCl) ² .(H ² O) ²
20....	2,265	52,7	28,6	Le chlorure de potassium surnage la solution: le sel double tombe au fond.					
21....	2,267	52,5	29,2	}	2	"			
22....	2,20	51,0	29,0				traces	"	"
23....	1,197	0,00	36,2	0,00	100,0	"	}	1	KCl

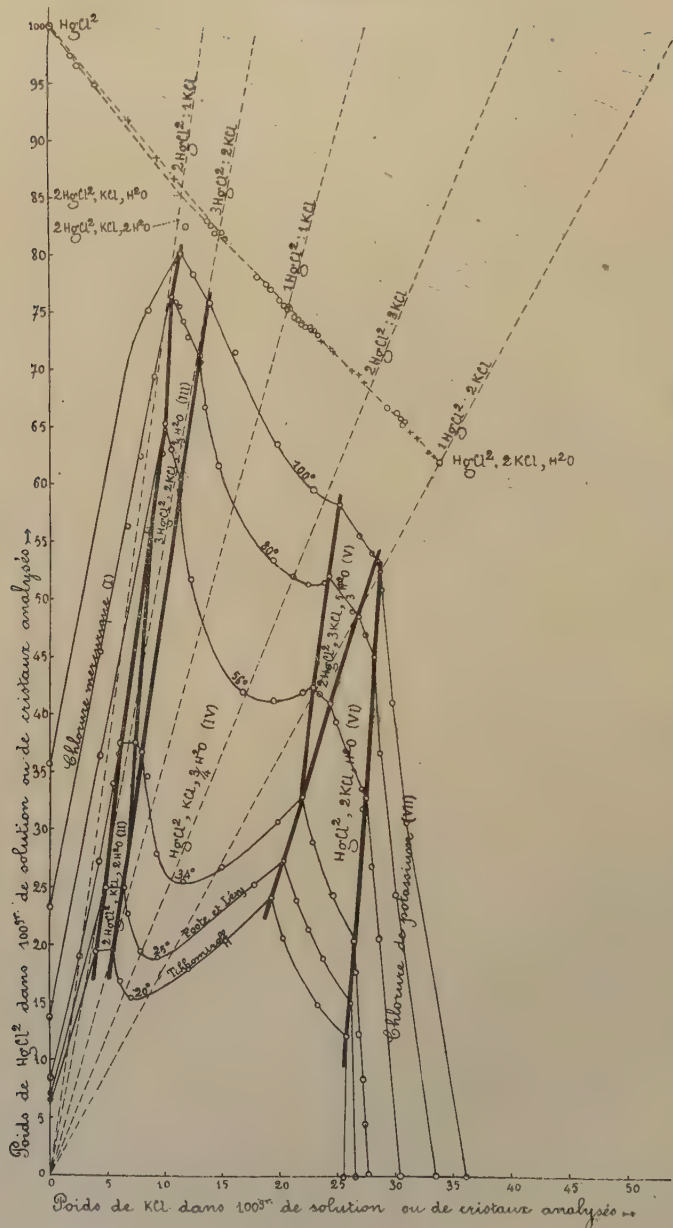


Fig. 10.

Projection de la surface de solubilité sur le plan des concentrations.

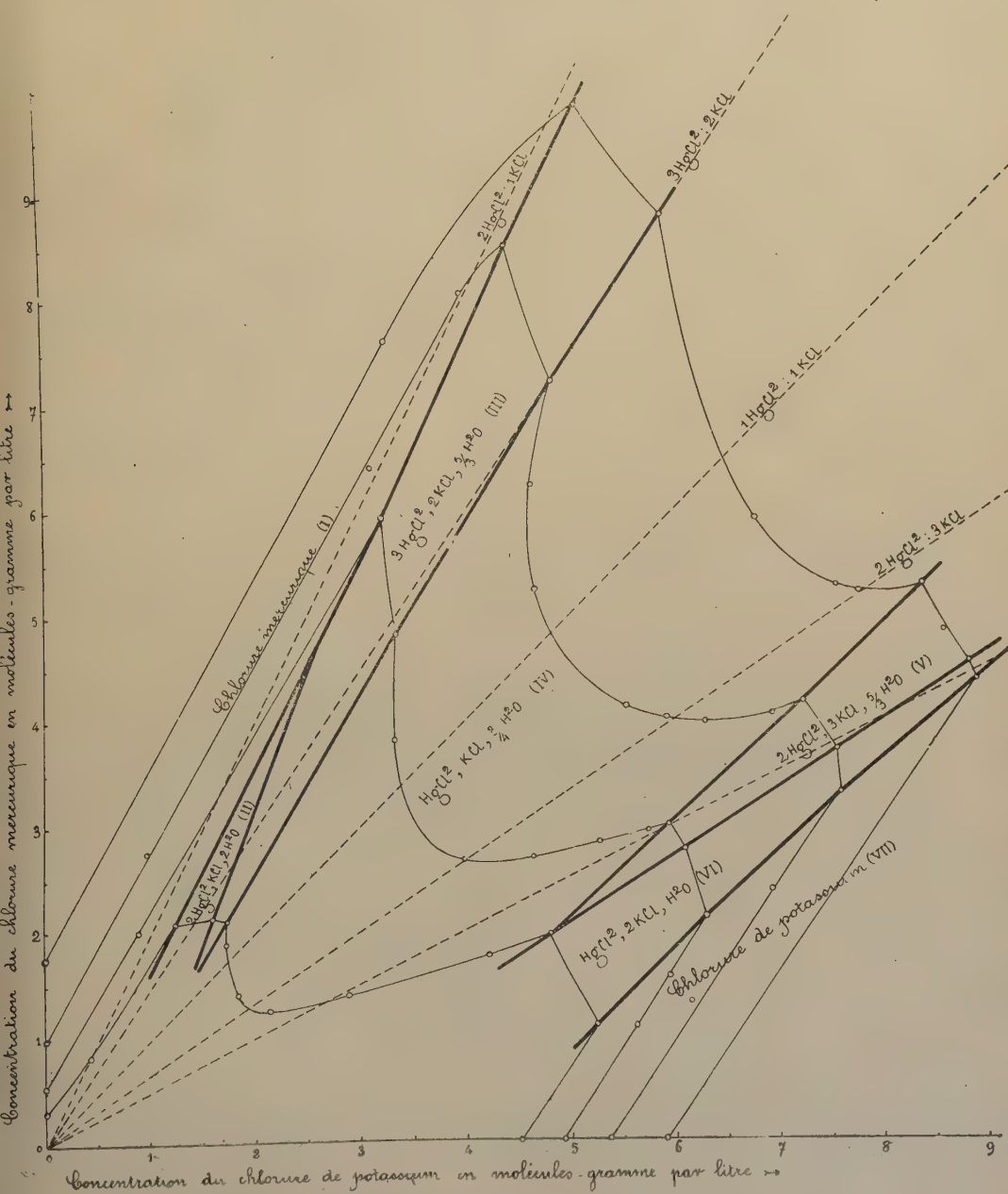


Fig. 11.

Projection de la surface de solubilité sur le plan des concentrations.

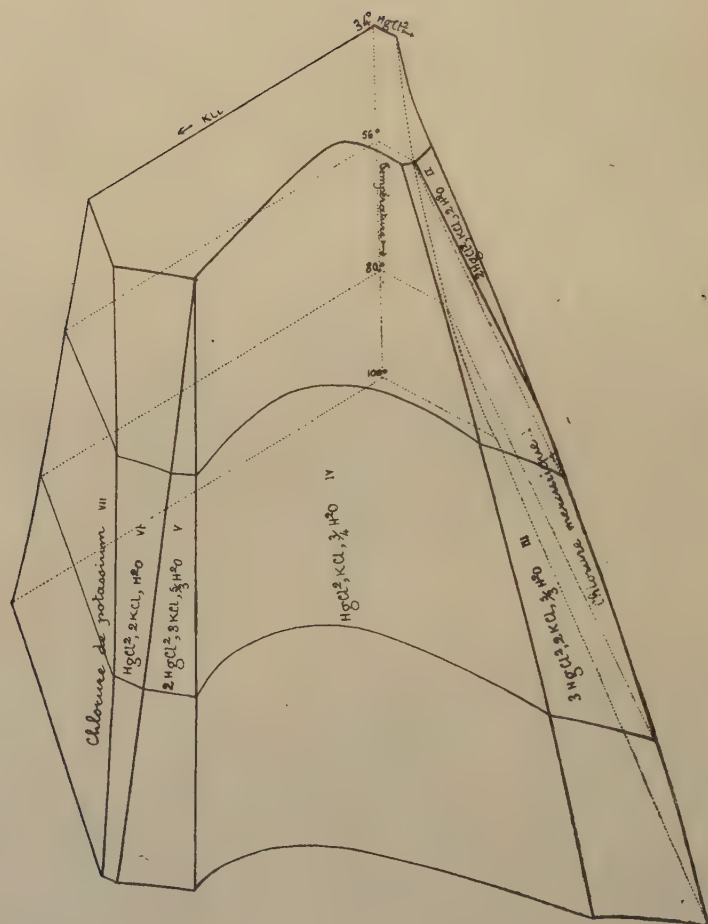


Fig. 12.

Perspective isométrique de la surface de solubilité.

2. Discussion des compositions des phases solides. — Tous les résultats précédents sont condensés dans les figures 10, 11 et 12. Ces trois figures donnent une bonne idée de la forme de la surface de solubilité entre 20° et 100°. L'isotherme de 25° est empruntée au Mémoire de Foote et Lévy, celle de 20° au Mémoire de Tikhomirow. Les lignes en traits gras délimitent les domaines des phases solides.

Ces phases sont au nombre de sept : le chlorure de potassium, le chlorure mercurique et cinq sels doubles ; elles sont numérotées de I à VII dans l'ordre des teneurs croissantes en chlorure de potassium.

Les tableaux et les graphiques précédents montrent que les compositions des solides séparés des solutions mères d'une même phase dépendent généralement des compositions de ces solutions.

Mais on conçoit que, par suite de l'imperfection des essorages, il puisse en être ainsi, même dans le cas où la phase solide a une composition fixe.

La discussion suivante a pour objet de rechercher s'il est possible d'attribuer à toutes les phases cristallines des compositions fixes, et de déterminer ces compositions.

Nous examinerons d'abord les cas où les compositions des solides séparés des solutions mères d'un même sel double sont à peu près fixes (c'est-à-dire explicables par des erreurs analytiques), puis les cas où les variations de composition de ces solides sont beaucoup trop considérables pour être dues seulement à des erreurs d'analyse ; en dernier lieu nous chercherons si les cristaux I et VII conservent, dans toute l'étendue de leurs domaines, les compositions invariables HgCl_2 ou KCl .

A. COMPOSITION DES PHASES SOLIDES II et VI. — Les solides séparés des solutions mères de ces cristaux ont une composition à peu près fixe.

Phase VI. — La phase VI a un champ d'existence très étendu. Cependant, les compositions centésimales des solides analysés varient seulement

	Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
de	62,0	33,9	4,1
à	61,7	34,3	4,1

Ces variations sont explicables par des erreurs analytiques; il faut donc admettre que les cristaux VI ont été parfaitement essorés et que les compositions trouvées représentent, aux erreurs d'analyse près, la composition de ces cristaux ⁽¹⁾.

La phase VI est sans aucun doute le sel double



car à cette formule correspond la composition centésimale

Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
61,9	34,0	4,1

qui est précisément la composition moyenne trouvée.

Phase II. — Cette phase a un champ d'existence très étroit. La composition centésimale des solides analysés est

Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
82,6	11,8	5,6

Elle diffère peu de la suivante

83,1	11,4	5,5
------	------	-----

qui correspond à la formule $2\text{Hg Cl}^2.\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O}$.

La différence entre les teneurs en chlorure de potas-

⁽¹⁾ Les cristaux VI sont de petits prismes. Leurs dimensions linéaires sont de l'ordre du millimètre, ce qui permet de les essorer à peu près parfaitement.

sium trouvée et calculée est cependant trop grande pour être due uniquement à des erreurs analytiques. On peut l'expliquer de la manière suivante :

Le rapport $\frac{C_{KCl}}{C_{HgCl^2}}$ dans les solutions mères des cristaux II est plus grand que $\frac{1}{2}$; la portion de solution que ces cristaux, qui sont en longues aiguilles, fines et flexibles, retiennent toujours interposée, dépose, par évaporation du solvant, des cristaux qui renferment certainement plus de 1 KCl pour 2 HgCl². Les solides analysés doivent donc renfermer, comme l'indique l'expérience, un peu plus de 1 KCl pour 2 HgCl² si la composition des cristaux II est exactement



Il ne semble pas douteux que la phase II soit le sel double 2 HgCl².KCl.2H²O.

Cependant, j'ai observé que la teneur en eau des solides analysés ne demeure pas constante : plusieurs échantillons de ces solides, analysés de nouveau, après avoir séjourné plusieurs mois dans des tubes imparfaitement bouchés, avaient tous la composition centésimale suivante :

HgCl ² .	KCl.	H ² O.
85,6	12,0	2,4

au lieu de la composition

82,6	11,8	5,6
------	------	-----

trouvée quelques heures après l'essorage, quand le poids de l'échantillon était devenu sensiblement constant.

Pour qu'il ne subsiste aucun doute sur la composition réelle de la phase II, il était donc nécessaire d'étudier soigneusement, en fonction du temps, la variation de teneur en eau d'un échantillon de cristaux aussi pur que possible.

Cet échantillon a été préparé à la température ordinaire, ce qui présente certains avantages.

En effet, bien que le rapport $\frac{C_{KCl}}{C_{HgCl_2}}$, dans les solutions mères de la phase II, augmente quand la température diminue (à 20°, il est voisin de l'unité), on peut cependant réduire l'erreur due à la présence des eaux mères en préparant les cristaux II à la température ordinaire; car la concentration de ces eaux mères diminue avec la température, et, en opérant à la température ordinaire, on supprime à peu près complètement l'évaporation des eaux mères pendant la durée de l'essorage.

19^g de chlorure mercurique et 4^g de chlorure de potassium ont été dissous dans 75^g d'eau. Par refroidissement à la température du laboratoire (13°), la solution a déposé des cristaux en longues aiguilles enchevêtrées, formant un feutrage dans lequel le liquide était emprisonné. La plus grande partie du liquide a été extraite par filtration sous pression réduite et le reste par des compressions entre des doubles de papier Joseph. Puis, les cristaux ont été étalés sur un verre de montre et la variation de leur poids a été étudiée en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés par le Tableau et le diagramme suivants (la température était de 12°-13°):

TABLEAU XI.

Temps.	Pertes de poids.	Temps.	Pertes de poids.
	mg		mg
1 minute.....	2,5	21 heures 30 ^m	191
2 minutes.....	5,0	23 » 30 ^m	199
3 ».....	7,5	26 » 5.....	208
4 ».....	9,7	28 ».....	214
5 ».....	10,0	30 ».....	220
10 ».....	20,5	46 ».....	251,5
15 ».....	30,5	48 ».....	258,5
2 heures 25 ^m	165,2	69 ».....	261
2 » 55.....	173,2	4 jours.....	262,5
4 ».....	174,5	5 ».....	263
4 » 30 ^m	174,5	6 ».....	263
5 » 30.....	174,5	13 ».....	363
6 » 30.....	174,5	20 ».....	263

Courbe des pertes de poids en fonction du temps d'un lot de cristaux II.

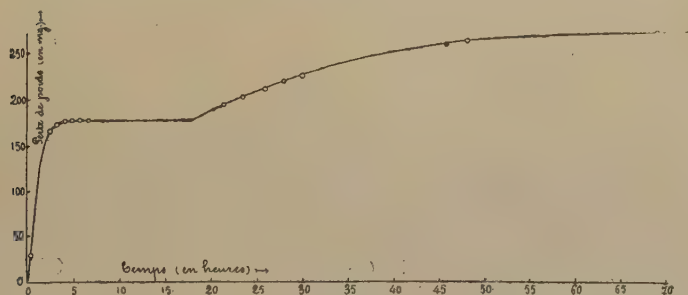


Fig. 13.

Ces résultats montrent que le lot de cristaux placé sur la balance retenait encore une petite quantité de solution qui a perdu par évaporation 174^{mg},5 d'eau.

Le poids du lot de cristaux est ensuite demeuré constant (2^g,775) pendant plusieurs heures; puis ce lot a de nouveau perdu en 5 jours environ 0^g,0885 d'eau et son poids n'a plus varié pendant les quinze jours suivants.

La composition centésimale des cristaux, après cette deuxième perte d'eau, était

Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
85,6	12,0	2,4

On en déduit aisément la composition centésimale avant la deuxième perte :

Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
82,9	11,6	5,5

Cette composition est identique (aux erreurs d'analyse près) à la suivante

83,1	11,4	5,55
------	------	------

calculée d'après la formule $2\text{Hg Cl}^2.\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O}$.

Ainsi, les cristaux ont conservé pendant plusieurs heures la composition $2\text{Hg Cl}^2.\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O}$.

Il n'y a donc aucun doute possible : la combinaison $2\text{Hg Cl}^2.\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O}$ existe bien réellement. Cette combinaison n'est pas stable dans les conditions atmosphériques ordinaires.

La perte d'eau qu'elle subit dans l'atmosphère ne correspond pas exactement à la transformation



En effet, suivant cette hypothèse, la composition finale des cristaux devrait être :

	Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
	85,4	11,7	2,9
et non	85,6	12,0	2,4

2^g,775 du composé $2\text{Hg Cl}^2.\text{K Cl}.2\text{H}^2\text{O}$ devraient avoir perdu

$$\frac{5,55}{2} \times 2,775 = 77^{\text{mg}} \text{ d'eau}$$

au lieu de 88^{mg},5.

Cette transformation sera interprétée ultérieurement.

B. COMPOSITION DES PHASES SOLIDES III, IV, V. — Les variations de composition des solides séparés des solutions mères des phases III, IV, V sont beaucoup trop considérables pour être dues uniquement à des erreurs d'analyse. La composition réelle de chacune de ces phases peut néanmoins être fixe; et il est naturel de chercher d'abord si toutes les observations sont conciliables avec cette hypothèse.

Les remarques suivantes ont été utilisées dans ce but :

1^o Si une espèce définie $(\text{HgCl}_2)^m.(\text{KCl})^n.(\text{H}_2\text{O})^p$ (pour abréger A) cristallise dans des solutions qui renferment HgCl_2 et KCl dans le rapport $\frac{m}{n}$, il est possible de déterminer sa composition avec toute la précision des méthodes analytiques, même lorsque les cristaux recueillis sont souillés d'une certaine proportion d'eaux mères :

En effet, la composition des cristaux déposés par une semblable solution S_1 , saturée de A à la température t_1^0 , ne change pas lorsqu'on évapore complètement le solvant entre la température t_1^0 et la température t_2^0 à laquelle la solution refroidie devient saturée par rapport à une deuxième phase B; et, par conséquent, si les eaux mères qui souillaient les cristaux A sont évaporées entre les températures t_1^0 et t_2^0 (et si, pendant cette opération, la teneur en eau des cristaux A demeure constante), les solides recueillis ne renferment que des cristaux A; leur composition est celle de ces cristaux.

Pour utiliser cette remarque, il faut savoir reconnaître les solutions particulières qui renferment HgCl_2 et KCl dans le même rapport que les cristaux qu'elles déposent : cela ne présente aucune difficulté, car ce rapport conserve évidemment la même valeur dans les solides recueillis quelle que soit la température finale d'évaporation des eaux mères.

Il faut aussi savoir déterminer la température t_2^0 . On y parvient à l'aide du diagramme d'équilibre en observant que le rapport $\frac{m}{n}$ des chlorures dissous demeure constant lorsqu'on évapore entre t_1^0 et t_2^0 la solution saturée S_1 (puisque, dans cet intervalle, la solution dépose des cristaux qui renferment eux-mêmes HgCl_2 et KCl dans le rapport $\frac{m}{n}$). Par conséquent, lorsqu'on refroidit cette solution de t_1^0 à t_2^0 , le point S_1 décrit la droite IS_1 dont le

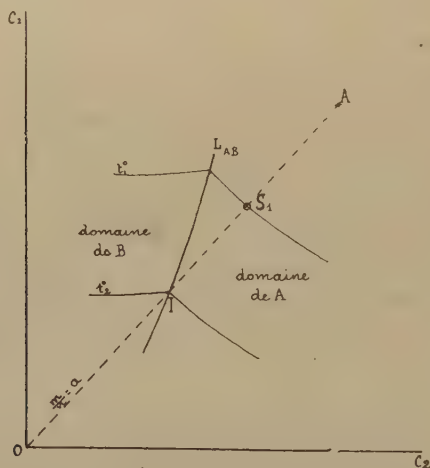


Fig. 14.

coefficient angulaire est $\frac{m}{n} = \alpha$. Cette droite passe par l'origine des coordonnées et par A. Elle rencontre en I la projection L_{AB} de la limite des domaines de A et B. Ce point I est la projection d'un point anguleux de l'isotherme de t_2^0 . On sait donc déterminer t_2^0 et, par conséquent, on sait reconnaître si la composition des solides analysés peut ou non être identique à celle de la phase solide correspondante.

2° Il faut que les compositions fixes trouvées permettent d'expliquer les compositions variables des solides retirés de solutions dans lesquelles le rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ est différent du rapport $\frac{m}{n}$ caractéristique des cristaux qu'elles engendrent.

On doit donc pouvoir rendre compte de ces compositions variables en supposant que les cristaux engendrés retiennent après essorage un volume de solution supérieur ou inférieur à leur propre volume, suivant que leurs dimensions sont inférieures ou supérieures à celles des grains du sable dolomitique pris comme terme de comparaison ⁽¹⁾.

Les compositions fixes admises doivent aussi permettre d'expliquer la distribution des points figuratifs de tous les solides analysés : par exemple, si deux espèces A et B, seulement, peuvent se rencontrer dans certains solides analysés, il est évident que les points figuratifs de tous ces solides sont sur la droite AB. Toutefois, cette remarque serait dépourvue d'utilité si l'on ne savait déterminer la composition immédiate des solides analysés ; mais ce problème est facile à résoudre à l'aide du diagramme d'équilibre ⁽²⁾.

Ces remarques ne permettent d'affirmer qu'il existe une ou plusieurs phases cristallines de composition variable que dans le seul cas où les observations sont inconciliables avec l'attribution de compositions fixes à toutes ces phases.

(1) Il est facile de calculer, en fonction des données expérimentales, le rapport du volume des eaux mères qui souillaient les cristaux A, au volume de ces cristaux, lorsque la composition de ceux-ci est connue ou supposée. Un exemple de calcul sera donné plus loin.

(2) Les solides séparés d'une solution renferment, avec les cristaux engendrés dans cette solution, les espèces que les eaux mères qui souillaient ces cristaux ont déposées en s'évaporant.

Or, lorsqu'une solution S_1 saturée par rapport à une phase solide A

Mais, s'il existe des compositions fixes qui permettent de rendre compte de toutes les observations, on peut seulement conclure que les compositions de toutes les phases cristallines sont vraisemblablement fixes; car on conçoit que, même dans ce cas, elles puissent être un peu variables: les quantités d'eaux mères qui demeurent mélangées aux cristaux essorés ne sont en effet pas connues avec précision. Or, de ces quantités dépendent, en général, les compositions des solides analysés. Par conséquent, s'il est possible d'interpréter ces dernières en admettant qu'une phase A de composition fixe a retenu une certaine pro-

dont la composition est fixe se refroidit ou s'évapore, elle dépose d'abord des cristaux A; ce dépôt a pour effet d'augmenter ou de diminuer la valeur du rapport $\frac{CHgCl^2}{CKCl}$ dans la solution S_1 , suivant que cette valeur est plus ou moins grande que celle qui caractérise les cristaux A.

Il arrive donc nécessairement un moment où la solution devient saturée par rapport à l'une ou l'autre des phases B et C dont les domaines sont contigus au domaine de A.

Cette solution ne déposera pas d'autres espèces que A et B ou A et C si la valeur du rapport $\frac{CHgCl^2}{CKCl}$ dans S_1 est comprise entre les valeurs qui caractérisent A et B ou A et C et si la température d'équilibre des trois espèces A, B, C, ou A, B, D, ou A, C, E avec la même solution saturée, est inférieure à la température finale d'évaporation des eaux mères.

Lorsque ces conditions sont réalisées, les solides analysés renferment donc seulement deux espèces, soit A et B, soit A et C.

Ils peuvent renfermer simultanément les trois espèces A, B, C, ou A, B, D, ou A, C, E, dans le cas où la température de transformation de l'une d'elles en un mélange des deux autres est supérieure à la température finale d'évaporation des eaux mères. Ils renfermeraient une des espèces D, E, dont les domaines sont contigus aux domaines de B ou de C dans le cas où la valeur du rapport $\frac{CHgCl^2}{CKCl}$ dans la solution S_1 ne serait pas comprise entre les valeurs qui caractérisent A et B ou A et C, mais serait comprise entre A et D ou A et E.

Un simple coup d'œil sur les diagrammes précédents permet donc de trouver les espèces cristallines qui peuvent se rencontrer dans les solides analysés.

portion d'eaux mères, cela sera aussi possible en admettant que la composition de A varie entre certaines limites dans le même sens que celle des solutions mères.

Il faut encore observer que les solides analysés sont des cristaux hydratés. Pour que, des résultats analytiques, on puisse déduire la composition des cristaux engendrés dans les solutions, il faut que la teneur en eau de ces cristaux demeure constante pendant l'intervalle de temps qui sépare le prélèvement de l'analyse. Il est donc nécessaire de vérifier que les cristaux analysés ne sont pas effleuris, ou qu'ils n'ont pas perdu une certaine quantité d'eau, tout en demeurant homogènes.

Phase III. — Les solutions saturées (10)_{56°}, (11)_{56°} et les solides qui en proviennent renferment du chlorure mercurique et du chlorure de potassium dans le rapport $\frac{C_{HgCl_2}}{C_{KCl}} = \frac{3}{2}$.

Le diagramme d'équilibre montre que ces solutions doivent être refroidies jusqu'au voisinage de 34° avant de déposer des cristaux II.

Or il est certain que les eaux mères mélangées aux cristaux III ont été à peu près complètement enlevées par essorage, ou qu'elles ont été évaporées à une température très voisine de 56°, à l'intérieur du thermostat (1).

Dans ces conditions, elles n'ont pu déposer que des cristaux III. Si la composition de ces cristaux est fixe, et

(1) En effet, le contenu du panier, projeté sur du papier Joseph, aussitôt après avoir été retiré du thermostat, renfermait si peu de liquide que les cristaux s'éparpillaient sur le papier et que celui-ci n'était pas mouillé.

Ces cristaux ayant de 0^{mm},5 à 1^{mm} de longueur et seulement 0^{mm},1 à 0^{mm},2 d'épaisseur, il semble peu probable que le liquide qui les imprégnait ait été aussi complètement séparé par essorage; mais il n'est pas impossible qu'une partie du liquide qui a échappé à l'essorage s'évapore à l'intérieur du thermostat; il suffit pour cela qu'un peu de vapeur sorte de l'éprouvette par suite de la rotation du panier.

si elle ne subit aucun changement pendant l'évaporation des eaux mères, elle est identique, aux erreurs d'analyse près, à celle des solides recueillis :

Hg Cl ² .	KCl.	H ² O.
82,3	14,9	2,9

Cette composition peut être exprimée par l'une ou l'autre des deux formules suivantes, à coefficients entiers :

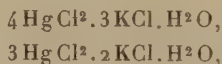


Les différences entre les nombres trouvés et les suivants

82,0	15,0	3,0	(9 Hg Cl ² .6 KCl.5 H ² O)
82,2	15,0	2,7	(6 Hg Cl ² .4 KCl.3 H ² O)

calculés à partir de ces formules, peuvent en effet être attribuées à des erreurs d'analyse.

Mais les formules plus simples



analogues à celles qui ont été proposées par Foote pour un composé du rubidium $4 \text{ Hg Cl}^2.3 \text{ Rb Cl}.\text{H}^2\text{O}$ et par Meerburg pour un composé de l'ammonium



sont inconciliables avec les résultats obtenus.

A ces formules correspondent en effet les compositions centésimales suivantes :

81,8	16,8	1,4	(4 Hg Cl ² .3 KCl.H ² O)
83,0	15,2	1,8	(3 Hg Cl ² .2 KCl.H ² O)

dont les nombres trouvés

82,3	14,9	2,9
------	------	-----

diffèrent de quantités très supérieures aux erreurs possibles.

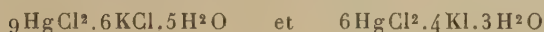
Pour la même raison, la formule simple



est inacceptable : la composition centésimale correspondante est en effet

81,5 14,9 3,6

Les formules à coefficients entiers



sont donc les plus simples que l'on puisse adopter pour représenter les cristaux analysés.

Or, ces cristaux étaient en prismes parfaitement homogènes et transparents; ils n'étaient pas du tout effleuris; le poids des lots recueillis devenait constant au bout de 2 heures environ d'exposition à l'air et demeurait ensuite constant. Il est bien peu probable qu'une transformation des cristaux III avec perte ou gain d'eau eût été aussi rapide et qu'elle n'eût pas été accompagnée d'une diminution de la transparence; au contraire, il y a toute raison de penser que, si la composition des cristaux III est fixe, elle est identique à celle des solides analysés.

Les compositions des solides extraits d'une solution quelconque, saturée par rapport aux cristaux III, sont conciliables avec la composition fixe



attribuée à ces cristaux.

En effet :

1° Les variations de composition des solides analysés et celles des solutions d'où ils proviennent sont de même sens (*voir* les diagrammes).

2° Les solides dont la composition s'écarte le plus de $9 \text{HgCl}^2.6 \text{KCl}.5 \text{H}^2\text{O}$ proviennent des solutions 6_{100} et 9_{30} .

Un calcul simple ⁽¹⁾ montre que, si les cristaux engendrés dans ces solutions ont exactement la composition $9\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, il suffit d'admettre qu'ils ont

⁽¹⁾ Exemple de calcul (n° 9)_{80°} :

	Solution.	Cristaux III.
Densité.....	2,97	4,02
Composition centésimale :		
	HgCl ₂ .	KCl.
de la solution.....	75,6	11,2
du solide analysé.....	83,1	14,0
du composé $9\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	82,0	15,0

$$\text{Valeurs du rapport } \frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{HgCl}_2} + C_{\text{KCl}}} = \alpha$$

Dans la solution.....	0,870
Dans le solide analysé.....	0,855
Dans le composé (9-6-5).....	0,845

Un calcul simple montre que la valeur 0,870 n'est approchée qu'à $\frac{1}{200}$ et la valeur 0,855 n'est approchée qu'à $\frac{1}{400}$. Il est donc possible que les vraies valeurs de ces rapports soient :

$$0,875 \quad \text{et} \quad 0,853$$

Appliquant à ces résultats la règle des mélanges, on trouve que, pour obtenir la composition du solide analysé (anhydre), il faut mélanger $875 - 853 = 22$ parties en poids du composé $9\text{HgCl}_2 \cdot 6\text{KCl}$ à $853 - 845 = 8$ parties en poids du mélange $(\text{HgCl}_2 + \text{KCl})$ anhydre qui provient de l'évaporation de la solution.

Le rapport du poids des eaux mères retenues par les cristaux III au poids de ces cristaux est par suite $\frac{8}{22} \times \frac{97,0}{86,8}$, soit approximativement $\frac{1}{3} \times \frac{10}{9}$ et le rapport du volume des eaux mères retenues par les cristaux III au volume de ces cristaux est $\frac{1}{3} \times \frac{10}{9} \times \frac{4,02}{2,97}$, soit approximativement $\frac{1}{3} \times \frac{10}{9} \times \frac{4}{3} = \frac{1}{2}$.

Il résulte du choix qui a été fait des valeurs possibles de α , relatives à la solution et au solide analysé, que, pour expliquer la composition de ce solide, il est nécessaire d'admettre que les cristaux III aient retenu *au moins* la moitié de leur volume de solution.

retenu un volume de solution égal à la moitié de leur propre volume, pour expliquer les compositions trouvées. L'épaisseur moyenne des cristaux étant du même ordre de grandeur que celle des grains de sable, et leur longueur moyenne beaucoup plus grande, ce résultat est vraisemblable.

3° Dans toutes les solutions saturées par rapport aux cristaux III, le rapport $\frac{C_{\text{HgCl}^2}}{C_{\text{KCl}}}$ est plus grand que $\frac{3}{2}$.

Un coup d'œil sur les diagrammes montre que ces solutions ne peuvent déposer en s'évaporant au-dessus de 50° que des cristaux I. Or, les eaux mères qui souillaient les cristaux III ont été certainement évaporées à peu près complètement au voisinage de 100°, de 80° ou de 56°; l'aspect des cristaux, au moment où on les extrait du thermostat, ne permet pas d'en douter. Les compositions des solides analysés doivent donc être figurées par des points de la droite I-III, ce qui est confirmé par l'observation lorsqu'on attribue aux cristaux I et III les compositions fixes

(I) HgCl^2

et

(III) $9\text{HgCl}^2.6\text{KCl}.5\text{H}^2\text{O}$ ou $6\text{HgCl}^2.4\text{KCl}.3\text{H}^2\text{O}$,

mais ne saurait être concilié avec les compositions plus simples

$(3\text{HgCl}^2.2\text{KCl}.\text{H}^2\text{O}), (3\text{HgCl}^2.2\text{KCl}.2\text{H}^2\text{O}),$

$(4\text{HgCl}^2.3\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})$

attribuées aux cristaux III (*voir* le graphique suivant).

En résumé, si la composition de la phase solide III est fixe, elle est représentée aux erreurs d'analyse près par l'une ou l'autre des formules suivantes :

$9\text{HgCl}^2.6\text{KCl}.5\text{H}^2\text{O}$ ou $6\text{HgCl}^2.4\text{KCl}.3\text{H}^2\text{O}$.

Aucune formule à coefficients entiers plus simples ne peut être acceptée. Mais il est possible que la composition

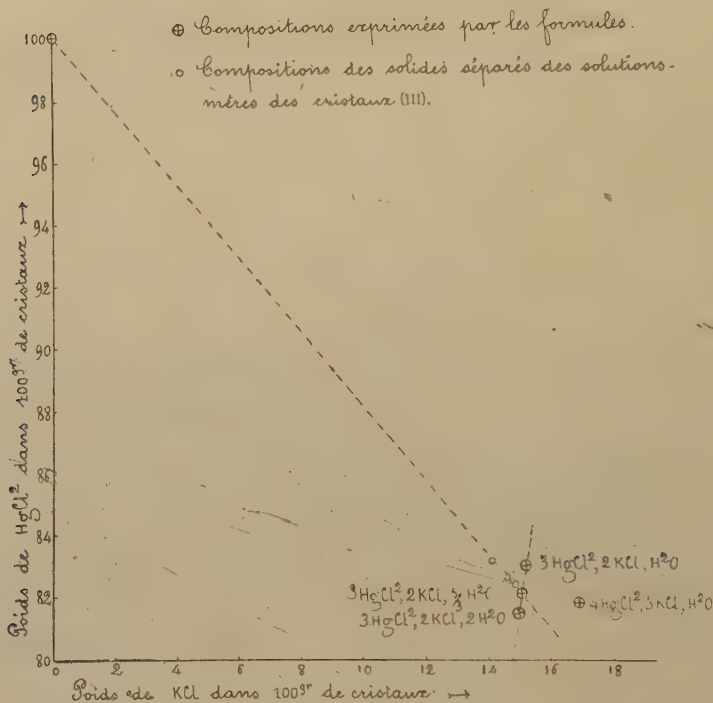


Fig. 15.

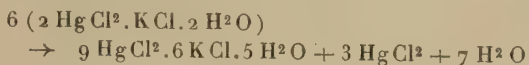
des cristaux III ne soit pas rigoureusement fixe : la valeur du rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ dans ces cristaux peut dépendre de la valeur de ce rapport dans les solutions mères.

Remarque. — On a observé que les cristaux II perdent de l'eau dans l'atmosphère. En supposant qu'ils se décomposent en un mélange de chlorure mercurique et de cristaux III suivant la formule



on trouve que 2^g,775 de cristaux II perdent 96^{mg},2 d'eau, au lieu de 88^{mg},5 observé.

Mais, si la décomposition se fait suivant la formule



on trouve que 2^g,775 de cristaux II perdent 88^{mg},2 d'eau, au lieu de 88^{mg},5 observé.

Cette coïncidence est remarquable, mais on ne saurait y voir un argument décisif en faveur de la formule



car il se peut que la perte d'eau subie par les cristaux II soit due à leur transformation en un autre hydrate



dont la teneur en eau soit fonction de la tension de vapeur qui règne dans le milieu ambiant.

Phase IV. — La solution (19)₃₄ renferme un peu plus de 1 Hg Cl² pour 1 K Cl, et la solution (20)₃₄ renferme un peu moins de 1 Hg Cl² pour 1 K Cl. Or les solides extraits de ces solutions ont la même composition centésimale :

Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
75,6	20,6	3,8

Cette composition est donc, aux erreurs analytiques près, celle des cristaux engendrés dans ces solutions, si toutefois ceux-ci n'ont subi aucune transformation avant d'être analysés.

C'est aussi, sous la même réserve, la composition des cristaux IV, si cette dernière est fixe.

On peut l'exprimer par l'une ou l'autre des formules suivantes à coefficients entiers :



Les différences entre les nombres trouvés et les suivants

75,9; 20,8; 3,4 75,5; 20,8; 3,7

calculés à partir de ces formules, sont en effet explicables par des erreurs d'analyse.

La formule $(\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})$ a été proposée par Foote, Le Blanc et Noyes et leurs prédécesseurs, pour représenter cette phase.

Mais, les compositions trouvées par Foote et Lévy oscillent entre

$1 \text{ HgCl}^2; 1,01 \text{ KCl}; 1,3 \text{ H}^2\text{O}$

et

$1 \text{ HgCl}^2; 1,07 \text{ KCl}; 0,6 \text{ H}^2\text{O}.$

On ne saurait conclure avec certitude de ces observations que la composition des cristaux IV est rigoureusement

$\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O}.$

Le Blanc et Noyes font observer que l'analyse de ces cristaux indique constamment une teneur en eau de 3,9 pour 100 au lieu de la teneur 4,95 pour 100 calculée pour $\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O}$. Ce résultat analytique est en très bon accord avec les miens. Pour le concilier avec le choix de la formule $\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O}$, Le Blanc et Noyes sont obligés d'admettre que les cristaux ont été partiellement déshydratés avant d'être analysés.

L'expérience suivante montre que cette hypothèse n'est pas vraisemblable :

Un échantillon de la phase IV a été préparé à la température ordinaire : pour cela, 18^g de HgCl^2 et 6^g de KCl ont été dissous à chaud dans 76^g d'eau. La solution, refroidie à 13°, a déposé des cristaux en aiguilles qui ont été séparés de la majeure partie du liquide par filtration sous pression réduite, puis par des compressions entre des doubles de papier Joseph. Ces cristaux ont ensuite été étalés sur un verre de montre, et la variation de leur poids

a été étudiée en fonction du temps. La durée des opérations d'essorage n'a pas excédé un quart d'heure.

Le tableau et le graphique suivants indiquent les résultats obtenus :

TABLEAU XII.

Temps.	Perte de poids.	Temps.	Perte de poids.
	mg		mg
5 minutes...	8	5 heures...	102
15 » ...	22	24 » ...	103
20 » ...	29	2 jours...	104
35 » ...	48	9 »	105
3 heures 30 ^m .	102	16 »	105
4 » 30 ^m .	102		

Le poids constant du lot de cristaux après la perte de 105^{mg} d'eau était de 5^g,244. La composition de ces cristaux a été déterminée par deux analyses :

	Hg Cl ² .	K Cl.	H ² O.
Trouvé pour 100.....	{ 75,6	20,6	3,7
	{ 75,3	20,9	3,7
Calculé pour 4 Hg Cl ² . 4 K Cl. 3 H ² O.	75,6	20,7	3,7

Ces résultats montrent que les cristaux préparés à la température ordinaire ont la même composition que les cristaux préparés à température plus élevée et que, même à 13°, ils ne conservent jamais dans l'atmosphère la composition invariable Hg Cl². K Cl. H² O. La courbe ci-contre présenterait dans ce cas un palier plus ou moins long, coïncidant avec *ab*; la portion de courbe au-dessus du palier correspondrait à la perte de 65^{mg} d'eau que subissent (5^g,244 + 0^g,065) du composé Hg Cl². K Cl. H² O en se transformant suivant la formule



D'autre part, il n'est pas vraisemblable que les cristaux se déshydratent partiellement pendant les deux ou trois

heures qui suffisent à l'évaporation des eaux mères. Ces cristaux demeurent en effet parfaitement transparents et homogènes; or on sait que, dans ces conditions, un cristal

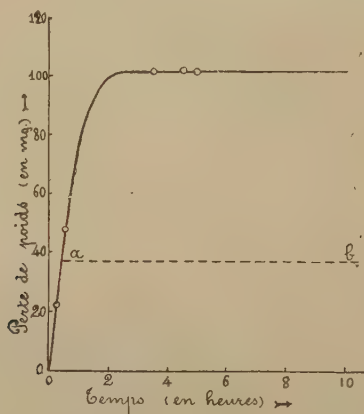


Fig. 16.

ne se met que très lentement en équilibre avec la vapeur d'eau ambiante.

En résumé, il n'y a aucune raison pour représenter les cristaux IV par la formule $\text{HgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$. La composition de ces cristaux est certainement très voisine de



Cette composition fixe attribuée aux cristaux IV* est aisément conciliable avec les compositions^{ff} variables des solides analysés.

En effet :

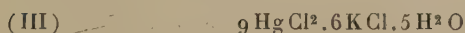
1° Un calcul simple montre que, pour expliquer les compositions de ces solides qui s'écartent le plus de



il suffit d'admettre que des cristaux ayant exactement

cette dernière composition ont retenu moins de la moitié de leur propre volume de solution mère. Ce résultat, analogue à celui qui a été trouvé pour les cristaux III, est vraisemblable, car ces deux espèces de cristaux ont des formes et des dimensions très voisines.

2° Il suffit de consulter les diagrammes précédents pour vérifier que les solutions mères des cristaux IV, évaporées au-dessus de 34°, déposent d'abord ces cristaux, puis des cristaux III ou des cristaux V (et seulement l'une ou l'autre de ces espèces) suivant qu'elles renferment plus ou moins de HgCl_2 pour 1 KCl . Or, on peut affirmer que les eaux mères qui souillaient les cristaux IV recueillis à 56°, 80° et 100° ont été à peu près complètement évaporées au voisinage de ces températures (car les cristaux étaient assez secs, au moment où on les extrayait du thermostat, pour ne pas céder de liquide au papier sur lequel on les projetait). Les points figuratifs des mélanges analysés doivent donc être sur les droites III-IV et IV-V. La figure suivante montre qu'ils sont effectivement sur ces droites lorsqu'on représente III et IV par les formules



et



et si la composition des cristaux (V) qui n'a pas encore été discutée, est elle-même représentée par un point de la droite IV-V.

En résumé, la formule simple $\text{HgCl}_2.\text{KCl}.\text{H}_2\text{O}$, proposée par Boullay, Bonsdorff, Foote et Lévy, Le Blanc et Noyes, est inconciliable avec les observations précédentes.

La composition des cristaux IV ne peut être exprimée par une formule à coefficients entiers plus simple que



Il est possible que cette composition soit fixe ou que le rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ varie un peu au voisinage de l'unité.

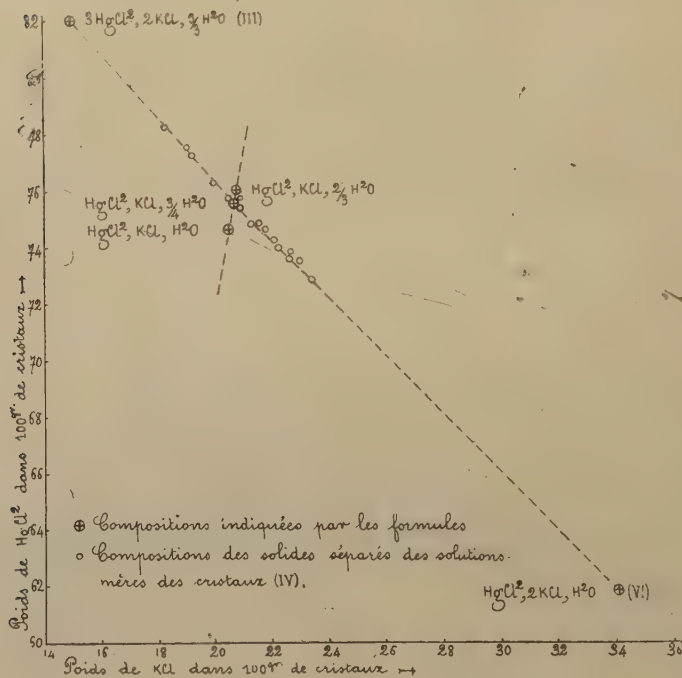


Fig. 17.

Phase V. — Le rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ est toujours plus petit dans les solutions mères des cristaux V que dans les solides analysés (voir les diagrammes). Comme il est impossible d'essorer complètement ces cristaux (ils sont beaucoup plus petits que les précédents et même que les grains du sable dolomitique étudié), on peut affirmer que la plus grande valeur du rapport $\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{C_{\text{KCl}}}$ dans les solides analysés est inférieure à la valeur de ce rapport dans les cristaux V.

Or, la composition centésimale du solide le plus riche en chlorure mercurique (29)_{80°} est

Hg Cl.	K Cl,	H ² O.
66,8	29,6	3,6

Elle correspond très approximativement à la formule

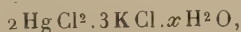


à partir de laquelle sont calculés les nombres suivants :

67,0	29,4	3,6
------	------	-----

Le rapport $\frac{C_{\text{Hg Cl}^2}}{C_{\text{K Cl}}}$ dans les cristaux V est donc plus grand que $\frac{5}{8}$. La valeur $\frac{6}{9} = \frac{2}{3}$ se présente immédiatement à l'esprit.

Cette valeur est conciliable avec les observations, car lorsqu'on attribue aux cristaux V la composition fixe



il faut admettre que les cristaux engendrés dans la solution (22)_{56°} ont retenu, après essorage, le double de leur volume d'eaux mères, pour expliquer la composition des solides retirés de cette solution ⁽¹⁾; et ce résultat est vraisemblable, puisque des échantillons de sable dolomitique formés de grains beaucoup plus gros que les cristaux V, et essorés dans les mêmes conditions, retiennent leur propre volume de liquide interposé.

Mais, il est bien évident que la valeur du rapport $\frac{C_{\text{Hg Cl}^2}}{C_{\text{K Cl}}}$ dans les cristaux V peut être différente de $\frac{2}{3}$, et que ce rapport n'est pas nécessairement fixe. La fraction $\frac{2}{3}$ est

(¹) Pour effectuer le calcul qui conduit à ce résultat, j'ai supposé que les cristaux V renferment de 0 à 5 pour 100 d'eau et que leur densité est 3,7 (trouvé pour la densité des cristaux IV : 3,79, et pour la densité des cristaux VI : 3,58).

seulement la plus simple des valeurs fixes possibles du rapport $\frac{C_{HgCl^2}}{C_{KCl}}$.

Si maintenant on considère tous les solides retirés des solutions qui engendrent des cristaux V (isolés ou mé-

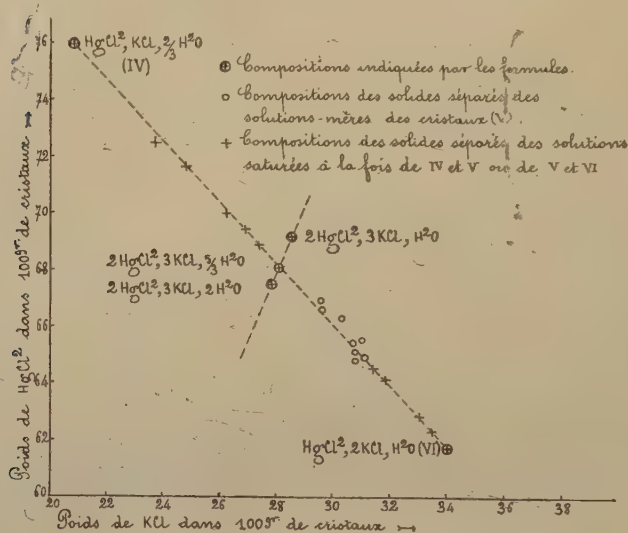


Fig. 18.

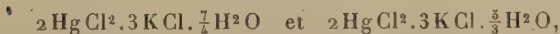
langés à des cristaux IV ou VI), on observe que les compositions de ces solides sont aux erreurs d'analyse près sur la droite IV-VI (fig. 18). Les espèces IV, V et VI sont d'ailleurs les seules que les solutions considérées puissent déposer quand on les évapore ⁽¹⁾. Par consé-

(1) En effet, le domaine de V est contigu aux domaines de IV et de VI, et le rapport $\frac{C_{HgCl^2}}{C_{KCl}}$ dans les solutions mères des cristaux V est toujours compris entre $\frac{2}{3}$ et $\frac{1}{2}$ (c'est-à-dire entre les valeurs qui caractérisent les cristaux V et VI); il est *a fortiori* compris entre $\frac{1}{2}$ et 1

quent, la composition des cristaux V est elle-même représentée par un point de la droite IV-VI, pourvu toutefois que ces cristaux n'aient pas subi pendant l'évaporation des eaux mères ou dans l'atmosphère une transformation qui ait modifié leur teneur en eau.

Mais, les cristaux V sont toujours souillés d'une forte proportion d'eaux mères, dont une partie est évaporée à la température ordinaire, et les recherches précédentes montrent que la transformation $V \rightarrow IV + VI$ s'effectue au-dessous de 34° en présence d'une solution saturée. Il paraît donc certain qu'une partie des cristaux recueillis a été transformée pendant l'évaporation des eaux mères. Si la fraction transformée est petite (et cela est vraisemblable), on est cependant conduit à représenter la composition des cristaux V par le point d'intersection de la droite IV-VI avec la droite qui passe par l'origine des coordonnées et qui a pour coefficient angulaire $\frac{2}{3}$.

On trouve ainsi les deux formules



suivant que l'on attribue aux cristaux IV l'une ou l'autre des compositions



En résumé, les conditions dans lesquelles les cristaux V sont engendrés et recueillis ne permettent pas de déterminer leur composition avec autant de précision que celle des précédents.

(c'est-à-dire entre les valeurs qui caractérisent les cristaux IV et VI). Il suit de là que, lorsqu'on évapore une solution saturée par rapport aux cristaux V, cette solution devient nécessairement saturée par rapport aux cristaux VI. Si la température demeure supérieure à 34° (voir le diagramme d'équilibre), les espèces V et VI se déposent simultanément jusqu'à complète évaporation; au-dessous de 34° , ce sont les espèces IV et VI qui se déposent.

Pour établir la formule



on a donné les plus petites valeurs possibles aux coefficients de HgCl_2 et de KCl , et l'on a supposé que la teneur en eau des cristaux V n'a pas été affectée par les transformations qu'ils ont pu subir dans l'atmosphère ou au contact des eaux mères qui les souillaient.

C. COMPOSITION DES CRISTAUX I ET VII. — *Cristaux I.* —

Les solides extraits des solutions saturées par rapport aux cristaux I renferment une proportion de chlorure de potassium variable, qui atteint 4 pour 100 lorsque la solution renferme, à 100°, 79,5 pour 100 de chlorure mercurique et 11 pour 100 de chlorure de potassium. Ces solides renferment aussi un peu d'eau (1 pour 100 au maximum).

Il est cependant possible que les cristaux I soient du chlorure mercurique pur. En effet :

1° Pour expliquer les compositions des solides qui renferment la plus forte proportion de chlorure de potassium, il suffit d'admettre que des cristaux de chlorure mercurique pur ont retenu à peu près la moitié de leur propre volume de solution, ce qui est vraisemblable; les cristaux I, III et IV ont des dimensions et des formes voisines; ils ont retenu, dans des conditions comparables, des volumes à peu près égaux de solution.

2° Les eaux mères qui souillaient les cristaux engendrés à 80° et à 100° ont été évaporées au voisinage de ces températures, et, dans ces conditions, elles n'ont pu déposer avec les cristaux I que des cristaux III (*voir* le diagramme d'équilibre).

Par conséquent, les compositions des solides analysés doivent être représentées par des points de la droite I-III.

Or, les compositions trouvées sont sur la droite qui joint les points HgCl^2 et $9\text{HgCl}^2.6\text{KCl}.5\text{H}^2\text{O}$. Ces compositions fixes peuvent donc être celles des cristaux I et III.

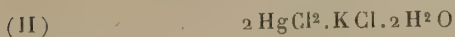
En résumé, les cristaux I sont vraisemblablement du chlorure mercurique pur; on ne peut toutefois affirmer que ces cristaux ne renferment pas un peu de chlorure de potassium lorsqu'ils sont engendrés à 80° et 100° dans des solutions qui en renferment elles-mêmes une proportion notable.

Cristaux VII. — Il résulte de nombreux essais qualitatifs que les solides extraits des solutions mères des cristaux VII renferment seulement des traces de chlorure mercurique.

Ces cristaux surnagent la solution saturée n° (31)₈₀ dont la densité est 1,995. Or, la densité du chlorure de potassium cristallisé chimiquement pur est 1,98. Les cristaux VII sont donc du chlorure de potassium pur.

RÉSUMÉ ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE LA DISCUSSION PRÉCÉDENTE. — En résumé, toutes les observations qui précèdent sont conciliables avec l'hypothèse que les espèces cristallines déposées entre 34° et 100° par les solutions aqueuses de chlorure mercurique et de chlorure de potassium ont des compositions fixes:

Suivant cette hypothèse, ces espèces comprennent, avec le chlorure mercurique et le chlorure de potassium, les deux sels doubles

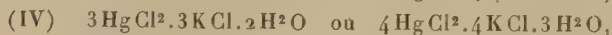
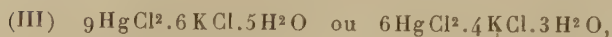


et



qui ont été décrits par plusieurs auteurs, et trois autres sels dont il n'a pas été possible de déterminer sans ambi-

guité les compositions relativement compliquées; les formules suivantes, à coefficients entiers, sont les plus simples au moyen desquelles on puisse exprimer ces compositions :



Toutefois, on peut aussi rendre compte des observations en supposant que les compositions des espèces III, IV, V dépendent dans une certaine mesure de celles des solutions mères qui les ont engendrées, et de la température.

La remarque suivante montre l'intérêt de cette deuxième interprétation.

Il existe entre les compositions des sels cristallisés III, IV, V et VI une relation remarquable que la représentation graphique met bien en évidence :

Les points figuratifs de ces différents sels sont en effet, aux erreurs d'analyse près, sur une droite qui passe aussi par le point $(2\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})$ (*fig. 10*). Cette distribution exige des teneurs en eau très particulières des cristaux III, IV, V : il faut que les compositions de ces cristaux puissent être exprimées linéairement en fonction de $(2\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})$ et de $(\text{HgCl}^2.2\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})$, c'est-à-dire par une formule telle que

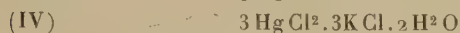
$$[(2\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})^\alpha, (\text{HgCl}^2.2\text{KCl}.\text{H}^2\text{O})^\beta].$$

On est ainsi conduit à regarder les espèces cristallines III, IV et V soit comme des sels doubles, soit comme des cristaux mixtes des constituants



suivant que l'on attribue à ces trois espèces des compositions fixes ou variables.

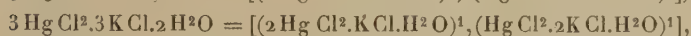
Il est très remarquable que pour écrire les formules



de manière à faire apparaître les constituants



il suffise d'affecter ces derniers de coefficients très simples. En effet :



La simplicité de ces coefficients (4 et 1) peut être regardée comme un argument en faveur de la fixité de composition des espèces III, IV, V; elle n'en constitue pas une preuve.

En résumé, il suffit d'admettre que l'hydrate



existe et qu'il possède la propriété de se combiner avec le sel double



suivant les rapports simples $\frac{4}{1}, \frac{1}{1}, \frac{1}{4}$, ou de former avec ce sel trois séries limitées de cristaux mixtes, pour que les compositions relativement compliquées des sels doubles III, IV, V se trouvent expliquées simplement.

Cette remarque a été le point de départ des recherches exposées dans la deuxième Partie de ce Mémoire.

Il vient en effet naturellement à l'esprit de rechercher si les propriétés des espèces cristallines obtenues sont ou non conciliables avec l'hypothèse que trois d'entre elles

sont des mélanges isomorphes de deux mêmes constituants.

Mais, avant d'abandonner ces études analytiques, il est intéressant de comparer les compositions des nouveaux sels doubles trouvés avec celles des chlorures analogues, dans lesquels le potassium est remplacé par un autre métal alcalin.

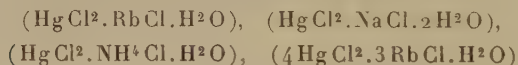
3. Le Tableau suivant montre que, le sel



excepté, tous les sels de potassium diffèrent par leur composition des sels de cæsium, de rubidium, de sodium et d'ammonium.

Cette remarque m'a déterminé à préparer et à analyser quelques sels de rubidium, de sodium et d'ammonium, dans le but de contrôler l'exactitude des formules proposées pour ces sels.

Plusieurs échantillons des sels suivants :



ont été préparés à la température ordinaire en utilisant les indications contenues dans les Mémoires de Foote et Lévy et de Meerburg. Ces lots, après avoir été essorés aussi rapidement et aussi complètement que possible, ont été placés sur un verre de montre et la variation de leur poids a été étudiée en fonction du temps. Quand le poids est devenu constant, la composition des cristaux a été déterminée (¹).

(¹) Les sels de sodium et de rubidium ont été analysés par la même méthode que les sels de potassium.

Le sel de sodium est, plus facilement encore que ces derniers, décomposé par la chaleur. La séparation de ses trois constituants ne présente aucune difficulté.

Mais l'emploi de cette méthode est moins avantageux avec les sels

TABLEAU XIII.

$2\text{HgCl}^2, \text{CsCl}$		$2\text{HgCl}^2, \text{KCl}, 2\text{H}^2\text{O}$	
.....		$3\text{HgCl}^2, 2\text{KCl}, \frac{5}{3}\text{H}^2\text{O}$	$3\text{HgCl}^2, 2\text{NH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$
.....	$4\text{HgCl}^2, 3\text{RbCl}, \text{H}^2\text{O}$		
$\text{HgCl}^2, \text{CsCl}$	$\text{HgCl}^2, \text{RbCl}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{HgCl}^2, \text{KCl}, \frac{2}{3}\text{H}^2\text{O}$	$\text{HgCl}^2, \text{NH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$
.....	$2\text{HgCl}^2, 3\text{RbCl}, 2\text{H}^2\text{O}$	$2\text{HgCl}^2, 3\text{KCl}, \frac{5}{3}\text{H}^2\text{O}$	
$\text{HgCl}^2, 2\text{CsCl}$	$\text{HgCl}^2, 2\text{RbCl}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{HgCl}^2, 2\text{KCl}, \text{H}^2\text{O}$	$\text{HgCl}^2, 2\text{NH}^4\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}$
			
			$\text{HgCl}^2, \text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$
			

1° $\text{HgCl}_2 \cdot \text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Une solution aqueuse, dont la composition centésimale était

Hg^2Cl .	RbCl .	H^2O .
11	12	77

refroidie vers $12^\circ\text{--}13^\circ$, a cristallisé spontanément. Les cristaux, séparés par filtration à la trompe, puis essorés sur du papier Joseph, ont été déposés encore humides sur un verre de montre taré et le tout a été placé sur la balance.

Le tableau et le graphique suivants indiquent les pertes de poids en fonction du temps.

de rubidium : ceux-ci ne se décomposent en effet qu'à une température assez élevée; et pour éliminer les dernières traces de chlorure mercurique, il faut maintenir assez longtemps l'ampoule au rouge sombre; dans ces conditions, le verre est attaqué. Néanmoins, l'analyse de mélanges en proportions connues de chlorure mercurique, de chlorure de potassium et d'eau chimiquement purs montre qu'il est possible de séparer à peu près complètement ces trois constituants et de déterminer leurs poids avec la même précision que dans les cas précédents; la seule précaution à observer est d'évaluer le poids du chlorure de rubidium par le deuxième procédé indiqué à propos du chlorure de potassium, car l'augmentation de poids du tube à analyse est considérable :

Analyse d'un mélange de chlorure mercurique, de chlorure de potassium et d'eau.

	Poids de substance introduits dans l'ampoule.	Poids trouvés.
	mg	mg
H^2O	156,0	156,7
HgCl_2	383,2	383,0
RbCl	152,6	152,1

L'augmentation de poids du tube à analyse est de 12^{mg} .

Dans le sel d'ammonium, le mercure a été dosé à l'état de sulfure et l'ammonium en recevant, dans une solution titrée d'acide sulfurique, l'ammoniac déplacé à chaud par une solution de potasse. L'eau a été dosée directement.

TABLEAU XIV.

Durées.	Pertes de poids. mg	Durées.	Pertes de poids. mg
5 minutes.....	6	69 heures 30 ^m	223,5
20 »	27	79 » 20.....	230,5
2 heures 25 ^m	125,5	4 jours.....	237,5
4 » 10.....	128,0	4 » 7 ^h	239,5
6 » 5.....	128,2	5 » 7.....	243,0
7 » 5.....	128,2	5 » 22.....	244,0
21 » 35.....	148	6 » 22.....	244,4
29 » 35.....	163,5	8 » 22.....	245,5
45 » 35.....	194,0	12 »	246
51 »	203	14 »	246
55 »	208	7 mois.....	246

La perte de poids ou, ce qui revient au même, le départ de l'eau s'effectue donc en deux périodes : la première période, de courte durée, correspond évidemment à l'éva-

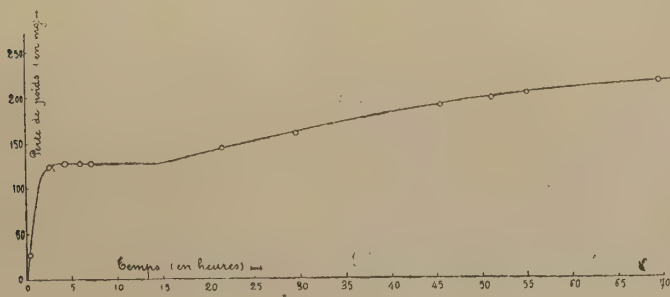


Fig. 19.

poration de la petite quantité de solution qui souillait les cristaux. A la fin de cette période, le poids du lot de cristaux était de 2^e, 806; il est demeuré constant pendant une dizaine d'heures. Les cristaux avaient alors la composition centésimale suivante :

Hg Cl ² .	P ⁵ Cl.	H ² O.
65,9	29,7	4,4

qui est, aux erreurs analytiques près, identique à celle qui correspond à la formule $(\text{HgCl}^2.\text{RbCl}.\text{H}^2\text{O})$.

Calculé pour cette formule :

HgCl^2 .	RbCl .	H^2O .
66,1	29,5	4,4

C'est donc bien le composé $(\text{HgCl}^2.\text{RbCl}.\text{H}^2\text{O})$ qui est engendré dans la solution; mais l'expérience précédente apprend que ce composé n'est pas en équilibre dans l'atmosphère. Il peut cependant, par suite d'un retard à la décomposition, y demeurer inaltéré pendant quelques heures, mais il perd ensuite lentement à peu près la totalité de son eau.

La déshydratation n'est jamais complète; il résulte de plusieurs mesures que les cristaux conservent dans l'atmosphère 0,2 pour 100 d'eau environ. Les cristaux déshydratés ne sont d'ailleurs pas effleuris; ils conservent la forme et la transparence des cristaux hydratés.

2° $4\text{HgCl}^2.3\text{RbCl}.\text{H}^2\text{O}$. — Ce sel a été obtenu en refroidissant vers 12°-13° une solution aqueuse renfermant, pour 100^g de solution, 8^g de chlorure mercurique et 5^g de chlorure de rubidium. Les cristaux se déposent spontanément ou à la suite de l'addition d'un germe du sel $\text{HgCl}^2.\text{RbCl}.\text{H}^2\text{O}$; ce sont de fines aiguilles, souvent associées perpendiculairement; leurs assemblages ont l'aspect d'un tissu.

Le tableau et le graphique suivants indiquent en fonction du temps les pertes de poids d'un lot de cristaux encore humides, obtenu par filtration et essorage sur du papier Joseph.

TABLEAU XV.

Durées.	Pertes de poids.	Durées.	Pertes de poids.
	mg		mg
10 minutes.....	10,5	22 heures 18 ^m	349
20 »	21	23 » 48.....	349,5
30 »	31	2 jours.....	351,5
3 heures 20 ^m	177	3 » 7 heures.....	352
3 » 53.....	201	3 »	352
5 »	244,5	5 »	352
5 » 30.....	261,5		

Le départ de l'eau s'effectue donc en une seule période

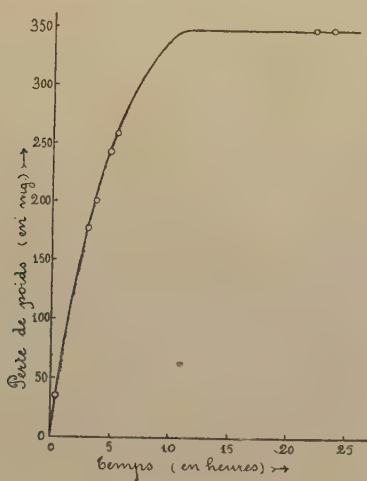


Fig. 20.

de courte durée, qui correspond évidemment à l'évaporation des eaux mères. A la fin de cette période, le poids constant du lot de cristaux était 4^g,186; ces cristaux avaient la composition centésimale suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $4\text{HgCl}^2.3\text{RbCl.H}^2\text{O}.$
HgCl^2	73,7	74,01
RbCl	25,0	24,76
H^2O	1,3	1,23

La formule $4\text{HgCl}^2.3\text{RbCl.H}^2\text{O}$ exprime donc bien la composition des cristaux obtenus.

$3^\circ \text{HgCl}^2.\text{NaCl}.2\text{H}^2\text{O}.$ — Une solution renfermant 27 pour 100 d'eau, 13 pour 100 de chlorure de sodium et 60 pour 100 de chlorure mercurique dépose, lorsqu'on la refroidit vers 12° - 13° , des cristaux en grosses aiguilles prismatiques. Un échantillon de ces cristaux placé encore humide sur la balance a atteint au bout de quelques heures le poids constant de 6^g,050, après avoir perdu 48^{mg} d'eau seulement.

Ce poids n'a pas varié depuis plusieurs mois. La composition constante conservée par les cristaux dans l'atmosphère a été déterminée par la méthode d'analyse indiquée précédemment.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{HgCl}^2.\text{NaCl}.2\text{H}^2\text{O}.$
HgCl^2	74,2	74,0
NaCl	16,0	16,0
H^2O	10,0	9,8

Le sel double $\text{HgCl}^2.\text{NaCl}.2\text{H}^2\text{O}$ existe donc bien réellement.

$4^\circ \text{HgCl}^2.\text{NH}^4\text{Cl.H}^2\text{O}.$ — J'ai obtenu ce sel cristallisé en refroidissant, vers 9° , une solution renfermant 52 pour 100 de chlorure mercurique, 28 pour 100 de chlorure d'ammonium et 30 pour 100 d'eau.

Un lot de cristaux, essoré sur du papier Joseph, a atteint au bout de 10 heures le poids constant de 8^g,759, après

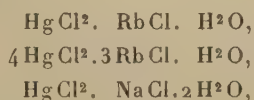
avoir perdu 62^{mg} d'eau. Le poids de ce lot est ensuite demeuré constant pendant plusieurs jours.

La composition centésimale des cristaux après la perte de 62^{mg} d'eau était :

	HgCl ² .	NH ⁴ Cl.	H ² O.
Trouvé.....	78,8	15,2	5,3
Calculé pour (HgCl ² .NH ⁴ .H ² O)...	79,1	15,6	5,3

Le sel (HgCl².NH⁴Cl.H²O) existe donc bien réellement; il conserve cette composition dans l'atmosphère.

En résumé, ces recherches confirment l'existence à 12°-13° des composés



signalés par Foote et Lévy à 25°, et du composé



trouvé par Meeburg à 30°.

Elles montrent que la proportion d'eau engagée dans les cristaux (HgCl².M'Cl.xH²O), engendrés à la température ordinaire, dépend de la nature du métal alcalin (1).

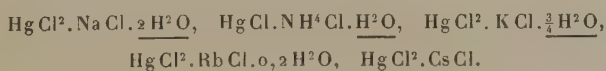
L'existence de composés tels que



semble aussi montrer que les proportions dans lesquelles les chlorures alcalins s'unissent au chlorure mercurique peuvent dépendre de la nature du chlorure alcalin.

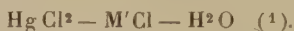
Par conséquent, il ne semble pas que les chlorures

(1) Dans l'atmosphère, cette proportion d'eau est d'autant plus faible que le poids atomique du métal alcalin est plus élevé : les compositions des sels (HgCl².M'Cl.xH²O) sont en effet :



alcalins forment avec le chlorure mercurique et l'eau des séries de combinaisons de même constitution chimique; et les relations observées entre les compositions des chlorures doubles de mercure et de potassium paraissent être spéciales aux sels de potassium.

Cependant, avant de conclure définitivement dans ce sens, il serait nécessaire de faire une étude plus complète des systèmes



DEUXIÈME PARTIE.

Les résultats précédents conduisent à penser que, des cinq espèces cristallines qui se déposent dans les solutions de chlorure mercurique et de chlorure de potassium, trois

(1) Foote et Lévy (*Journal of the Am. Ch. Soc.*, vol. XXXII, 1910, p. 618) ont récemment étudié les sels doubles formés à 25° par le chlorure mercurique et le chlorure de potassium en solution dans l'alcool absolu et dans l'acétone.

D'après ces auteurs, à 25°, les solutions alcooliques ne déposent qu'un sel double cristallisé



et les solutions acétoniques déposent deux sels doubles



analogue au précédent, et



Ces résultats montrent que le solvant joue dans la molécule des sels formés un rôle analogue à celui du sel alcalin, et que sa nature intervient comme la nature du sel alcalin pour déterminer les proportions des trois composants dans les sels complexes formés.

sont engendrées par la combinaison ou la syncristallisation des deux autres.

J'ai cherché, dans cette deuxième Partie, à éliminer l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, en utilisant les remarques suivantes :

Deux substances qui syncristallisent sont très généralement homéomorphes ;

Leurs volumes moléculaires ne peuvent être très différents ;

Le changement de volume qui accompagne la formation d'un cristal mixte à partir des composants de ce cristal est toujours très faible.

L'étude comparée des formes et des volumes moléculaires des cristaux II', III, IV, V, VI peut donc conduire à éliminer l'hypothèse d'une syncristallisation des sels



Si les cristaux III, IV, V sont des mélanges isomorphes des espèces chimiques II' et VI, les analogies chimiques de ces trois espèces doivent être très étroites ; on peut prévoir que, sous l'influence de la chaleur ou de variations de tensions de vapeur, elles se décomposeront suivant un mode général, imposé par leur constitution commune.

Si le chlorure mercurique et le chlorure de potassium ne forment réellement en solution aqueuse que deux composés :



il doit être possible de déceler par quelque moyen ces composés dissous et ceux-là seulement ; mais si l'on pouvait caractériser en solution l'une des espèces III, IV, V, l'hypothèse que cette espèce est un cristal mixte devrait être rejetée.

L'étude des accroissements de solubilité du chlorure mercurique sous l'influence de l'addition de petites quan-

tités de chlorure de potassium a été entreprise pour rechercher le composé dissous le plus riche en chlorure mercurique. La formation de ce composé est en effet favorisée dans ces conditions, si la loi approchée d'action de masse est applicable.

J'ai aussi étudié à température constante, en fonction de la concentration en chlorure mercurique, la variation de plusieurs propriétés de mélanges de solutions équimoléculaires de chlorure mercurique et de chlorure de potassium. Cette méthode permet de déceler des composés dissous d'autant plus nettement qu'ils se rapprochent davantage du type « complexe parfait » ⁽¹⁾, c'est-à-dire que les propriétés de leurs constituants sont plus complètement masquées.

L'exposé de ces recherches a été divisé en deux Chapitres :

Le premier traite des propriétés comparées des cristaux.

Le second traite de la recherche des combinaisons dissoutes.

CHAPITRE I.

Étude comparée des cristaux.

1. Formes cristallines, volumes spécifiques et volumes moléculaires. — Le chlorure mercurique et les sels doubles hydratés qu'il forme avec le chlorure de potassium sont homéomorphes :

Le chlorure mercurique et le sel double



(¹) URBAIN et SÉNÉCHAL, *Introduction à la Chimie des Complexes*.

qui sont les termes extrêmes de la série, cristallisent en prismes rhombiques bipyramidés (1).

Les faces $m(110)$, $c(001)$ et $o(111)$, qui limitent généralement les cristaux du sel double, existent aussi irrégulièrement dans les cristaux de chlorure mercurique.

L'angle mm a pour valeurs : $71^{\circ}55'$ chez le chlorure mercurique (Mitscherlich) et $71^{\circ}4'$ chez le sel double ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Rammelsberg).

Les formes de ces deux espèces ne sont donc pas très différentes.

Les formes cristallines des autres sels doubles n'ont pas été décrites (2); Rammelsberg (3) signale seulement que le sel ($2\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est orthorhombique. Mais tous ces sels doubles cristallisent en aiguilles prismatiques, à quatre faces non normales; ces aiguilles sont souvent associées en faisceaux et les cristaux ou groupes de cristaux des diverses espèces se ressemblent au point qu'il est à peu près impossible de les distinguer au microscope dans un mélange. Lorsqu'on examine un cristal quelconque au microscope polarisant, entre deux nicols croisés, la lumière reste éteinte quand l'axe du prisme est parallèle aux directions de polarisation ou d'analyse; elle est rétablie avec une intensité maximum quand l'axe du prisme fait un angle de 45° avec ces directions. Ces caractères optiques appartiennent à la symétrie orthorhombique.

Il est probable, d'après ce qui précède, que les sels doubles obtenus sont orthorhombiques et homéomorphes.

L'observation suivante ne laisse aucun doute à cet égard : il est facile de préparer à la température ordinaire

(1) GROTH, *Chemische Krystallographie* (erster Teil), p. 215 et 260.

(2) La petitesse de ces cristaux rend difficile l'étude de leurs formes. Le sel ($\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) est le seul que l'on puisse obtenir en gros prismes dont les dimensions linéaires atteignent plusieurs millimètres.

(3) RAMMELSBURG, *loc. cit.*

des solutions sursaturées par rapport aux espèces cristallines II, IV et VI; ces solutions cristallisent lorsqu'on les ensemence avec un petit cristal de chlorure mercurique ou de l'une quelconque des espèces II, III, IV, VI ⁽¹⁾.

Les résultats des mesures de densité de tous les sels cristallisés qu'il est possible d'obtenir purs sont réunis dans le Tableau suivant ⁽²⁾. Les volumes moléculaires des sels doubles ont été calculés en supposant que la mo-

⁽¹⁾ Les solutions sursaturées par rapport aux sels

$(\text{Hg Cl}^2. \text{Rb Cl}. \text{H}^2\text{O})$, $(\text{Hg Cl}^2. \text{NH}^4 \text{Cl}. \text{H}^2\text{O})$, $(\text{Hg Cl}^2. \text{Na Cl}. 2 \text{H}^2\text{O})$,

$(4 \text{Hg Cl}^2. 3 \text{Rb Cl}. \text{H}^2\text{O})$,

cristallisent aussi en présence d'un cristal de chlorure mercurique ou d'un chlorure double de mercure et de potassium.

Les formes extérieures de tous ces cristaux et leurs propriétés optiques sont analogues aux formes et aux propriétés des sels de potassium.

⁽²⁾ Les densités de ces cristaux ont été déterminées à 15° par la

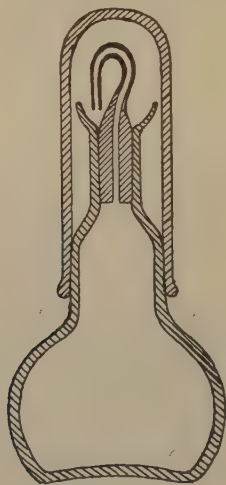


Fig. 21.

méthode du flacon, par rapport à l'eau à la même température : Les cristaux étaient immergés dans le tétrachlorure de carbone (ce liquide ne dissout aucun des composants H^2O , K Cl , Hg Cl^2 des sels doubles,

lécule de chacun de ces sels renferme au total quatre molécules

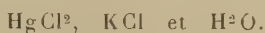


TABLEAU XVI.

Poids moléculaire M.	Composition des cristaux.	Densités $D_{\text{eau } 15^\circ}^{15^\circ}$	Volumes spécifiques $V_s = \frac{1}{D}$	Volumes moléculaires $V_m = V_s \times M.$	$V_m = \alpha V_{\text{HgCl}_2}$ $+ \beta V_{\text{KCl}}$ $+ \gamma V_{\text{H}_2\text{O}}.$
271	HgCl ₂	5,43	0,184	50	
652,5	2 HgCl ₂ .KCl.2 H ₂ O.....	4,11	0,243	159	178
632	2 HgCl ₂ .KCl. H ₂ O.....	4,09	0,244	154	158
595	1,8 HgCl ₂ .1,2 KCl.1,0 H ₂ O.	4,02	0,249	148	155
536	1,5 HgCl ₂ .1,5 KCl.1,0 H ₂ O.	3,79	0,264	141	151
438	HgCl ₂ .2 KCl.H ₂ O.....	3,58	0,279	122	145
74,5	KCl.....	1,98	0,505	37,6	
18	H ₂ O.....	0,91	1,1	20,0	

ni ces sels doubles eux-mêmes). Pour éliminer l'air interposé entre les cristaux, on maintenait pendant plusieurs heures dans le vide le flacon débouché, après y avoir introduit un poids déterminé de cristaux et une quantité de tétrachlorure de carbone suffisante pour les immerger. On achevait ensuite le remplissage.

Le flacon utilisé pour ces mesures est représenté par la figure ci-dessus; il diffère un peu des flacons ordinaires. Le remplissage se fait automatiquement : Lorsqu'on enfonce le bouchon, une partie du liquide s'écoule dans la coupe *c* par le tube *t*; on ajoute au besoin dans cette coupe quelques gouttes de liquide pour que l'extrémité du tube *t* soit immergée, puis on abandonne le flacon dans un thermostat pendant un temps suffisant pour que l'équilibre de température s'établisse; on enlève avec du papier Joseph tout le liquide contenu dans la coupe *c*; on place le capuchon *C* et l'on pèse.

Les erreurs provenant du remplissage sont très faibles : voici par exemple les résultats de trois pesées consécutives du flacon plein d'eau distillée, privée d'air, à 13° (le flacon était vidé après chaque pesée et rempli pour la pesée suivante) :

118,4462 118,4463 118,4467

Les différences entre ces nombres (qui expriment le poids de l'eau contenue dans le flacon à 13°) sont explicables par des erreurs de pesée.

Le rôle du capuchon *C* est de rendre négligeable l'évaporation du liquide qui pénètre par capillarité entre le col et le bouchon, en maintenant au voisinage de la surface libre de ce liquide une atmosphère de vapeur saturée.

La densité indiquée pour le sel $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ est en réalité la densité des cristaux $(2\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 0,8\text{H}_2\text{O})$ qui sont engendrés par la déshydratation partielle dans l'atmosphère, du sel double



La quasi-égalité de ces densités me paraît vraisemblable pour les raisons suivantes :

Les densités 4,11 et 4,09 des cristaux



sont peu différentes.

Le volume spécifique 0,244 des cristaux II' diffère notablement du volume spécifique 0,238 d'un mélange de chlorure mercurique et de cristaux III qui aurait la même composition que les cristaux II' (*voir* 1^{re} Partie, p. 65).

Il est donc vraisemblable que les cristaux II' sont homogènes et qu'ils dérivent de l'hydrate connu



ou de l'hydrate inconnu



sans modification profonde de la structure cristalline (la teneur en eau de l'un ou l'autre de ces hydrates étant déterminée par la tension de vapeur qui règne dans le milieu ambiant). Suivant cette hypothèse, les densités des cristaux



doivent être très peu différentes.

Les volumes spécifiques des sels III et IV diffèrent peu de ceux que l'on calcule en supposant ces sels formés

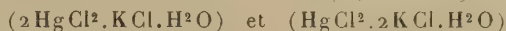
sans changement de volume à partir des composés



	Volums spécifiques	
	observés.	calculés.
III.....	0,249	0,251
IV.....	0,264	0,262

Cette observation est en faveur de l'hypothèse que les cristaux III et IV sont des cristaux mixtes des constituants II' et VI.

La différence des volumes moléculaires 154 et 122 des sels



est relativement grande. Elle n'est cependant pas inconciliable avec l'hypothèse précédente. En effet, les carbonates de zinc et de manganèse, dont les volumes moléculaires sont 28 et 33, syncristallisent en toutes proportions; et les volumes moléculaires des constituants de la dolomie, que l'on regarde généralement comme un cristal mixte, sont 37 et 28.

Le rapport des volumes moléculaires dans ces deux cas a pour valeurs $\frac{37}{28} = 1,32$ et $\frac{33}{28} = 1,18$; il a pour valeur $\frac{154}{122} = 1,27$ dans le cas étudié.

De même que les carbonates de calcium et de magnésium dont ils se rapprochent par la valeur du rapport des volumes moléculaires, les sels



ne posséderaient la faculté de se mélanger que dans des rapports très voisins de certains rapports simples.

Les sels doubles



n'ont pas, comme les carbonates rhomboédriques isomorphes, des constitutions chimiques identiques, c'est-à-dire qu'ils ne diffèrent pas seulement par la substitution d'un élément n -valent à un autre élément de même valence. Mais on connaît actuellement beaucoup d'exemples de substances qui syncristallisent, bien que leurs constitutions chimiques soient très différentes.

On peut d'ailleurs concevoir que le chlorure mercurique et les sels cristallisés



aient des constitutions chimiques semblables, bien que les formules de ces sels ne présentent aucune analogie :

Supposons en effet que le chlorure mercurique et le sel double $(2\text{HgCl}^2.\text{KCl.H}^2\text{O})$ forment des cristaux mixtes. (Les études précédentes montrent que cette supposition n'est pas invraisemblable.) Puisque la quasi-égalité des volumes moléculaires accompagne toujours la syncristallisation et que le volume moléculaire du sel $(2\text{HgCl}^2.\text{KCl.H}^2\text{O})$ est au moins 154, nous devons représenter la molécule de chlorure mercurique par la formule $(\text{HgCl}^2)^3$, ce qui revient à admettre que le volume moléculaire du chlorure mercurique est $50 \times 3 = 150$ (nombre voisin de 154).

Il est alors naturel de se demander si les sels



ne dérivent pas du chlorure mercurique $(\text{HgCl}^2)^3$ par substitution des groupes de molécules $(\text{KCl} + \text{H}^2\text{O})$, $(2\text{KCl} + \text{H}^2\text{O})$ à une ou deux molécules HgCl^2 .

Sans s'exagérer l'importance de telles spéculations, on peut observer que

$$\begin{array}{ll} V_{\text{KCl}} + V_{\text{H}^2\text{O}} = 57 & \text{et} \quad V_{\text{HgCl}^2} = 50, \\ 2V_{\text{KCl}} + V_{\text{H}^2\text{O}} = 97 & \text{et} \quad 2V_{\text{HgCl}^2} = 100. \end{array}$$

Ces volumes moléculaires sont très voisins ⁽¹⁾.

L'homéomorphisme sans analogie apparente de constitution des sels étudiés peut être ainsi ramené au cas fréquent où l'homéomorphisme et l'identité de constitution chimique s'accompagnent.

En résumé, les observations précédentes sont toutes conciliables avec l'hypothèse que les cristaux III et IV sont engendrés par la syncristallisation des espèces chimiques II' et VI.

2. Décomposition des cristaux dans le vide, dans l'air sec et dans l'atmosphère. — Les expériences décrites

(¹) Le Tableau suivant montre que, dans les composés du type



considérés dans l'atmosphère, les volumes moléculaires de $(\text{M}' \text{Cl} + x \text{H}^2 \text{O})$ sont peu différents de 50. (Le sel de Na seul fait exception.)

Il en est de même des volumes moléculaires de $(\gamma \text{M}' \text{Cl} + x \text{C}^3 \text{H}^6 \text{O})$ et de $(\gamma \text{M}' \text{Cl} + x \text{C}^3 \text{H}^6 \text{O})$ dans les composés



Composition du sel double.	Somme des volumes moléculaires des sels combinés à 1 Hg Cl ² .
Hg Cl ² , Cs Cl	V _{Cs Cl} = 42,3
Hg Cl ² , Rb Cl, 6, 1 H ² O	V _{Rb Cl} + 6, 1 V _{H²O} = 56,5
Hg Cl ² , NH ⁴ Cl, H ² O	V _{NH⁴ Cl} + V _{H²O} = 55,2
Hg Cl ² , K Cl, $\frac{3}{4}$ H ² O	V _{K Cl} + $\frac{3}{4}$ V _{H²O} = 52,5
Hg Cl ² , Na Cl, 2 H ² O	V _{Na Cl} + 2 V _{H²O} = 67
Hg Cl ² , $\frac{5}{6}$ K Cl, $\frac{1}{3}$ C ² H ⁶ O	$\frac{5}{6}$ V _{K Cl} + $\frac{1}{3}$ V _{C² H⁶ O} = 50,0
Hg Cl ² , $\frac{5}{6}$ K Cl, $\frac{1}{3}$ C ³ H ⁶ O	$\frac{5}{6}$ V _{K Cl} + $\frac{1}{3}$ V _{C³ H⁶ O} = 55

Tous ces composés étant homéomorphes avec le chlorure mercurique, il est naturel d'admettre qu'ils dérivent d'une molécule complexe de chlorure mercurique par des substitutions; et la possibilité de ces substitutions paraît être liée à la quasi-égalité des volumes moléculaires des groupes qui se remplacent.

L'identité de constitution attribuée à tous ces sels permet de concevoir qu'ils aient des propriétés analogues, bien que leurs compositions chimiques soient différentes.

dans la première partie de ce Mémoire montrent que les sels doubles obtenus (à l'exception de $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conservent dans l'atmosphère une composition fixe, et qu'ils se décomposent en eau, chlorure mercurique et chlorure de potassium lorsqu'on les chauffe dans un courant d'air sec.

Les Tableaux XVII et XVIII indiquent la manière dont ces sels se comportent dans le vide ou l'air sec à la température ordinaire, et dans l'atmosphère à 100° . Les nombres réunis dans ces Tableaux ont été obtenus par le procédé suivant : des verres de montre contenant chacun 1^g de cristaux finement pulvérisés et étalés en couche régulière ⁽¹⁾ étaient placés dans un dessiccateur, ou dans une étuve à 100° , retirés à des époques déterminées et pesés, puis abandonnés à l'air libre et pesés de temps à autre jusqu'à ce que leur poids demeurât constant.

Ces nombres montrent que, dans le vide ou l'air sec, les cristaux perdent dès la température ordinaire de l'eau et du chlorure mercurique avec des vitesses qui croissent comme leur teneur en chlorure mercurique ⁽²⁾. Ils se comportent de même quand on les maintient à 100° dans l'atmosphère; mais, dans ce cas, la décomposition est beaucoup plus rapide.

⁽¹⁾ Il est nécessaire de prendre ces précautions pour obtenir des nombres comparables. La vitesse avec laquelle les cristaux hydratés perdent de l'eau dépend en effet dans une large mesure de la dimension des grains cristallins et de la forme des tas de cristaux (voir URBAIN et BOULANGER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 155, n° 24, 9 décembre 1912; n° 27, 30 décembre 1912, p. 1612).

⁽²⁾ Il est intéressant de rapprocher cette observation de la suivante : la contraction qui accompagne la formation des cristaux à partir du chlorure mercurique, du chlorure de potassium et de l'eau, décroît avec la teneur en chlorure mercurique de ces cristaux (voir le Tableau XVI).

La contraction de formation du sel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ définie par la

TABLEAU XVII.

Composition des cristaux.	Perte de poids de 1 ^g à la température ordinaire				Perte maxima en HgCl ² au bout de 27 mois.	Aspect des cristaux déshydratés.
	Teneur en eau de 1 ^g .	dans le vide sec	dans l'air sec	Eau reprise dans l'atmosphère (après 3 jours).		
(III) 9 HgCl ² .6 K Cl.5 H ² O.	29	29	47,2	28,5	18,2	Opacques. { Forme conservée.
(IV) 4 HgCl ² .4 K Cl.3 H ² O.	37	36	44,0	34,0	10,0	Transparents. { Forme conservée.
(VI) HgCl ² .2 K Cl. H ² O.	41	1	32,5	28,6	3,9	Opacques. { Forme conservée.

TABLEAU XVIII.

Composition des cristaux.	Teneur en eau de 1 ^e .	Perte de poids à 100° en 8 heures.	Eau reprise dans l'atmosphère.	Perte maximum en HgCl ² .	Aspect des cristaux déshydratés.
	mg	mg	mg	mg	
(II) 2 HgCl ² . KCl.0,8 H ² O....	24	77	24	53	Opacques.
(III) 9 HgCl ² .6 KCl.5 H ² O....	29	41	28,5	12	Opacques. Formes conservées.
(IV) 4 HgCl ² .4 KCl.3 H ² O.....	37	41,4	36,0	5,4	Transparents. Formes con- servées.
(VI) HgCl ² .2 KCl. H ² O.....	41	37,0	35,5	1,5	Opacques. Formes conservées.

Le départ de l'eau ne semble pas modifier profondément la structure cristalline : en particulier, les cristaux IV ($\text{HgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot \frac{3}{4} \text{H}^2\text{O}$) conservent, déshydratés, leur forme et leur transparence; les autres conservent leurs formes, mais s'opacifient ⁽¹⁾.

Tous les cristaux, abandonnés dans l'atmosphère du Laboratoire après avoir été déshydratés, reprennent en quelques heures la presque totalité de l'eau qu'ils ont perdue ⁽¹⁾.

Ces observations montrent que le sel $2\text{HgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ se rapproche beaucoup plus que le sel $\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ du type « sel double parfait » ⁽²⁾; mais elles révèlent aussi entre les quatre espèces cristallines étudiées une analogie et une gradation des propriétés qui se concilient bien avec l'hypothèse que les espèces III et IV sont des cris-

valeur du rapport

$$\frac{V(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}) - (V\text{HgCl}^2 + 2V\text{KCl} + V\text{H}^2\text{O})}{V(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O})}$$

est en effet égale à

$$\frac{142 - 122}{142} = \frac{1}{7} \text{ environ,}$$

tandis que la contraction de formation du composé

$$(2\text{HgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot 0,8\text{H}^2\text{O})$$

est égale à

$$\frac{158 - 154}{156} = \frac{1}{36},$$

c'est-à-dire à peu près nulle.

Ces sels doubles sont donc d'autant plus robustes que la contraction qui accompagne leur formation est plus grande.

Le sel $2\text{HgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ se rapproche beaucoup plus que le sel $\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}^2\text{O}$ du type « sel double parfait ».

⁽¹⁾ Des propriétés analogues ont été observées par M. G. Friedel chez certains silicates complexes et par M. Tammann chez des platocyanures (G. FRIEDEL, *Bull. Soc. Minéralogie*, t. XIX, 1896, p. 5-18, 94-118, 363-390; t. XXI, 1898, p. 5-21. — TAMMANN, *Wiedemann's Annalen*, Bd LXXIII, 1897, p. 16; *Zeits. für Ph. Ch.*, Bd XXVII, 1898, p. 323.

⁽²⁾ URBAIN et SÉNÉCHAL, *loc. cit.*

taux mixtes des constituants



Les expériences qui précèdent conduisent à rapprocher les sels étudiés dans ce Mémoire des zéolites et de certains plato-cyanures hydratés dont la teneur en eau à température constante varie d'une manière continue avec la tension de vapeur qui règne dans le milieu ambiant.

Ce rapprochement m'a engagé à étudier la loi suivant laquelle varie la tension de vapeur développée par un lot de cristaux enfermé dans une enceinte, en fonction de la teneur en eau de ce lot de cristaux ou du volume offert à la vapeur.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES TENSIONS DE



La méthode adoptée après plusieurs essais consiste à introduire dans des enceintes de volumes sensiblement égaux, maintenues à température constante, des quantités différentes du même hydrate; les tensions finales doivent être égales ou différentes selon que le départ de l'eau détruit ou non l'homogénéité du cristal. Dans le premier cas, le système enfermé dans l'enceinte est en effet invariant; il est bivariant dans le second.

Il revient au même d'introduire, dans des enceintes de volumes très inégaux, des quantités égales du même hydrate ⁽¹⁾.

(¹) La figure suivante représente le modèle de tensimètre qui a été utilisé pour ces mesures : le réservoir A, qui contient les cristaux, est à fond plat. Les cristaux, finement pulvérisés, y sont disposés en couche mince et régulière (ce qui est important au point de vue de la vitesse des échanges entre les cristaux et la vapeur).

L'appareil, lavé d'abord aux acides, rincé une dizaine de fois à l'eau distillée, puis séché à l'étuve, est ensuite soudé à un raccord r, relié

Les mesures de tension ont été faites à la température de 38° . Il semblait probable que, au voisinage de cette température peu élevée, les phénomènes de décomposition des cristaux qui se traduisent par la séparation du chlorure mercurique et par la destruction de l'édifice cristallin, seraient assez lents pour ne pas avoir d'influence sensible

d'une façon permanente à une trompe à mercure par un tube de plomb et des joints au Golaz.

On introduit par le tube t_2 dans le réservoir R, une quantité convenable de mercure distillé et bouilli, et par le tube t_1 , dans l'ampoule A, une quantité pesée de cristaux. Les tubes t_1 et t_2 sont alors fermés au chalumeau, ainsi que l'extrémité effilée du tube t_3 qui a servi à souffler la soudure s . On fait le vide. Quand le mercure produit un bruit

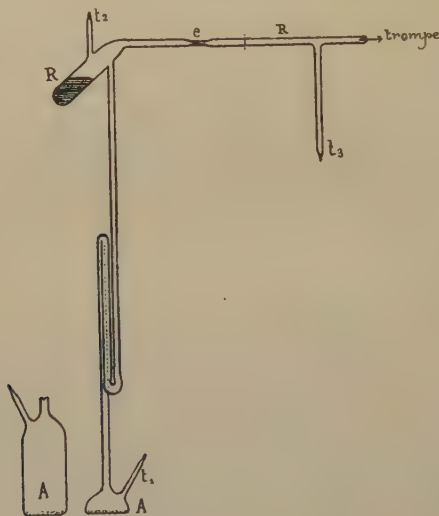


Fig. 22.

métallique très sec en tombant dans la chute, on incline le tensimètre de façon à faire pénétrer une quantité convenable de mercure dans les branches du manomètre; puis on détache l'appareil de la trompe en fondant au chalumeau l'étranglement e , et on le porte dans le thermostat après avoir égalisé autant que possible la couche de cristaux en A.

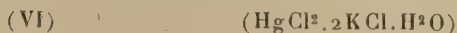
Les appareils qui reçoivent les cristaux de même espèce sont traités

sur l'équilibre

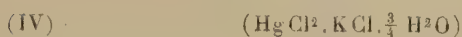
eau dans le milieu cristallisé $\rightleftharpoons$ vapeur d'eau.

Les cristaux introduits dans les enceintes conservaient dans l'atmosphère un poids constant.

Les deux sels doubles



et



ont seuls été étudiés.

Les résultats obtenus sont réunis dans les tableaux et les graphiques suivants :

a. Étude du sel $(\text{Hg Cl}_2 \cdot 2 \text{K Cl} \cdot \text{H}_2\text{O})$. — Trois lots de 10^{mg}, 100^{mg} et 500^{mg} de cristaux ont été introduits dans trois tensimètres semblables : l'espace offert à la vapeur était de 10^{cm} environ.

Au bout de 36 jours, la tension n'avait atteint une valeur constante dans aucun de ces trois appareils. Elle tendait vers une valeur voisine de 39^{mm} dans le tensimètre qui renferme 100^{mg} de cristaux. Ces expériences ont été interrompues par la mobilisation; il ne m'a pas été possible

rigoureusement de la même manière, pour évaluer autant que possible les causes d'erreur.

Le thermostat a été copié sur le modèle de MM. Marie et Marquis. J'ai utilisé comme cuve à eau une ancienne étuve de Regnault. Le système de chauffage est constitué par deux lampes électriques à filament de charbon, mastiquées à l'extrémité de deux tubes de verre et immergées dans la cuve. Le réglage de la température est obtenu au moyen d'un système thermométrique très sensible, ouvrant ou fermant le circuit d'un relais qui commande un interrupteur placé sur le circuit du courant de chauffage. L'eau de la cuve est constamment mélangée à l'aide d'un agitateur mû par une petite dynamo. On peut, avec ce dispositif, réaliser une température constante à $\pm \frac{1}{100}$ de degré.

La différence des niveaux du mercure dans les deux branches du manomètre était mesurée au cathétomètre.

de les reprendre depuis. Les tensimètres sont demeurés

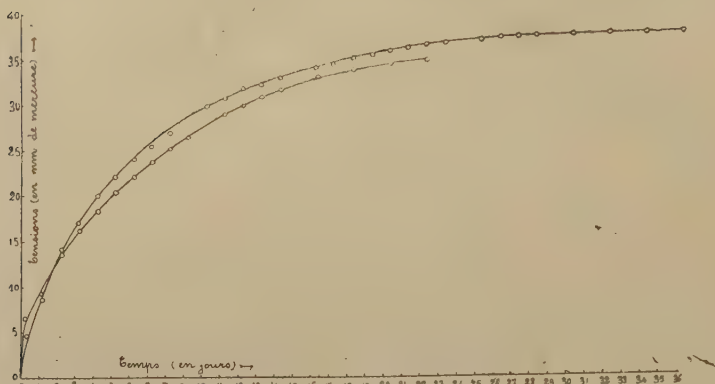


Fig. 23.

Courbe I : Variation de tension en fonction du temps dans une enceinte de 10cm^3 qui renferme 100mg du sel ($\text{HgCl}^2.2\text{KCl.H}^2\text{O}$).

Courbe II : Variation de tension en fonction du temps dans une enceinte de 10cm^3 qui renferme 500mg du sel ($\text{HgCl}^2.2\text{KCl.H}^2\text{O}$).

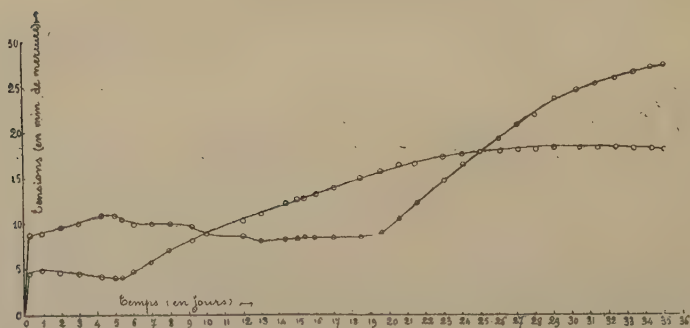


Fig. 24.

Courbe III : Variation de tension en fonction du temps dans une enceinte de 100cm^3 qui renferme 100mg du sel ($\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\frac{3}{4}\text{H}^2\text{O}$).

Courbe IV : Variation de tension en fonction du temps dans une enceinte de 10cm^3 qui renferme 100mg du sel ($\text{HgCl}^2.\text{KCl}.\frac{3}{4}\text{H}^2\text{O}$).

dans le Laboratoire dont ils ont subi les variations de température.

Au bout de deux ans, les tensions développées dans ces appareils étaient à 20° :

TABLEAU XIX.

Variations de tension de vapeur, à 38°, dans une enceinte renfermant $\text{HgCl}^2.2\text{KCl.H}^2\text{O}$.

Temps.	Volume occupé par la vapeur : 10 ^{cm} ³ environ.	
	Poids des cristaux.	
	100 ^{mg} .	500 ^{mg} .
j h	mm	mm
0. 6.....	4,7	6,7
0. 22.....	8,8	9,5
2. 6.....	14,2	13,9
3. 6.....	17,2	16,5
4. 6.....	20,0	18,6
5. 6.....	22,5	20,7
6. 6.....	24,4	22,4
7.....	25,7	24,1
8.....	27,3	25,5
9.....	28,0	26,8
10.....	30,2	»
11.....	31,3	29,3
12.....	32,2	30,5
13.....	32,8	31,5
14.....	33,6	32,2
16.....	34,8	33,7
17.....	35,1	»
18.....	35,7	34,5
19.....	36,1	»
20.....	36,6	34,9
21.....	36,9	»
22.....	37,3	35,4
23.....	37,4	»
25.....	37,7	»
26.....	38,1	»
27.....	38,2	»
28.....	38,2	»
30.....	38,4	»
32.....	38,6	»
34.....	38,8	»
36.....	38,9	»

TABLEAU XX.

Variations de tension de vapeur, à 38°, dans une enceinte renfermant Hg Cl^2 . K Cl . $\frac{3}{4} \text{H}^2 \text{O}$.

Poids des cristaux : 100^{mg}.

Volume occupé par la vapeur.

Temps.	100 ^{cm} ³.	
	mm	mm
0. 6.....	4,7	8,9
0. 9.....	4,8	9,0
0.25.....	5,0	9,7
2. 1.....	4,8	10,1
3. 0.....	4,6	10,9
4. 6.....	4,3	10,9
5. 1.....	4,2	10,4
5. 8.....	4,2	10,1
6. 1.....	4,9	10,1
7. 1.....	5,9	10,0
8. 0.....	7,2	9,7
9. 6.....	8,3	8,8
10. 1.....	8,9	8,8
12. 1.....	10,2	8,0
13. 1.....	11,0	8,2
14. 9.....	12,3	8,4
15. 1.....	12,6	8,5
15. 9.....	12,7	8,4
16. 1.....	13,3	8,6
17. 1.....	14,0	8,5
18. 9.....	14,9	8,0
19. 12.....	15,8	9,0
20. 12.....	16,2	10,5
21. 10.....	16,5	12,2
23.....	17,3	14,8
24.....	17,5	16,5
25.....	17,7	17,7
26.....	17,8	19,2
27.....	18,0	20,7
28.....	18,1	21,7
29.....	18,4	23,7

TABLEAU XX (suite).

Variations de tension de vapeur, à 38°, dans une enceinte renfermant $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$.

Poids des cristaux : 100 ^{mg} .		
Volume occupé par la vapeur.		
Temps.	100cm ³ .	10cm ³ .
j h m	mm	mm
30. 8.....	18,4	21,4
31. 8.....	18,4	24,9
32. 8.....	18,2	25,5
33. 8.....	18,1	26,5
34. 8.....	18,1	26,9
35.....	18,1	27,2

14^{mm},6 dans le tensimètre qui renferme 500^{mg} de cristaux;

12^{mm},5 dans le tensimètre qui renferme 100^{mg} de cristaux;

11^{mm},9 dans le tensimètre qui renferme 10^{mg} de cristaux.

Aucune conclusion rigoureuse ne peut être tirée de la comparaison de ces nombres (¹).

b. Étude du sel $\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \frac{3}{4} \text{H}_2\text{O}$. — Deux lots de 100^{mg} de cristaux ont été introduits dans deux tensimètres de volumes très inégaux. L'espace offert à la vapeur était

(¹) Si la teneur en eau des cristaux VI varie avec la tension de vapeur qui règne dans le milieu ambiant, il est cependant nécessaire d'admettre que cette variation ne devient mesurable que pour de fortes variations de tension de vapeur.

En effet, dans l'atmosphère, où la tension de vapeur varie sans cesse, les cristaux conservent un poids constant. D'autre part, la teneur en eau des cristaux VI ne dépend pas non plus de la composition des solutions mères; elle n'est donc pas sensiblement affectée par les variations de tension de vapeur de ces solutions.

Ces cristaux diffèrent donc notablement des zéolites dont la teneur en eau varie beaucoup pour de faibles variations de tension de vapeur.

de 100^{cm} dans l'un de ces appareils et de 10^{cm} seulement dans l'autre. Dans les deux appareils, les tensions ont varié d'une manière compliquée en fonctions du temps. Un coup d'œil sur le graphique montre que l'allure du phénomène est très différente de celle habituelle aux systèmes monovariants admettant une phase gazeuse.

Ces résultats montrent que les cristaux IV placés dans le vide subissent des transformations successives.

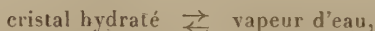
La nature de ces transformations est incertaine.

L'idée que je m'en fais est la suivante :

Les cristaux IV sont des cristaux mixtes des constituants II' et VI



l'homogénéité de ces cristaux n'est pas détruite immédiatement par la perte d'une petite quantité d'eau; le système



formé de deux composants indépendants partagés en deux phases; est donc bivariant. La tension de vapeur T, qui correspond à l'équilibre n'est pas déterminée par la température; elle dépend encore, dans une large mesure, du volume offert à la vapeur.

A ce premier équilibre correspond le premier palier de la courbe; c'est un équilibre métastable.

Sous l'influence de la perte d'eau, au bout d'un certain temps, l'édifice cristallisé se disloque : de petites particules cristallisées des constituants II' et VI sont mises en liberté ⁽¹⁾; deux nouveaux systèmes apparaissent alors

⁽¹⁾ H. Becquerel (*Ann. de Ch. et de Ph.*, 6^e série, t. XIV, 1888, p. 266) cite le cas de cristaux rouges de nitrate double de didyme et de potasse, qui, enfermés dans une enceinte desséchée, ont été retrouvés; couverts de place en place de petits cristaux blancs renfermant une forte proportion de praséodyme dont la séparation s'était ainsi effectuée spontanément.

dans l'enceinte :

cristaux II' $\rightleftharpoons$ vapeur,
cristaux VI $\rightleftharpoons$ vapeur.

Ils sont tous deux bivariants si l'homogénéité des cristaux II' et VI n'est pas détruite par une déshydratation partielle. La tension T_2 qui s'établit dans l'enceinte caractérise l'un de ces systèmes; elle n'est pas déterminée par la température, mais dépend comme T_1 du volume offert à la vapeur pour une masse donnée de cristaux.

L'expérience montre que T_2 est plus grand que T_1 .

On conçoit d'ailleurs que la dislocation de l'édifice cristallisé étant liée à la perte d'une certaine quantité d'eau, cette dislocation se produise, comme l'indique l'expérience, au bout d'une période d'autant moins longue que le cristal a perdu plus d'eau.

La structure attribuée antérieurement aux cristaux IV suggère donc naturellement une explication des variations de tension que l'on observe dans une enceinte où ces cristaux sont enfermés.

Remarque. — La déshydratation à 100° d'un lot de cristaux IV finement pulvérisés, se fait suivant une loi très simple; elle ne révèle aucune transformation de ces cristaux :

La quantité d'eau dm que perd le lot de cristaux entre les instants t et $t + dt$ est proportionnelle à la quantité d'eau $(M - m)$ qu'il renferme à l'instant t .

De l'équation

$$dm = K(M - m) dt,$$

dans laquelle M représente la quantité d'eau (37^{mg}) contenue dans 1^{g} de cristaux, m la masse d'eau perdue par 1^{g} de cristaux à 100° dans l'atmosphère, au bout du temps t , et K une constante numérique qui dépend des conditions expérimentales, on déduit en effet

$$Kt = \log \frac{M}{M - m}.$$

Le graphique suivant montre que la courbe figurative de la fonction $m=f(t)$ (pour $K=0,621$) est très voisine de la courbe expérimentale qui passe par les points X ⁽¹⁾.

Cette courbe ne présente aucun caractère qui permette de supposer que les cristaux subissent une transformation brusque pendant la déshydratation.

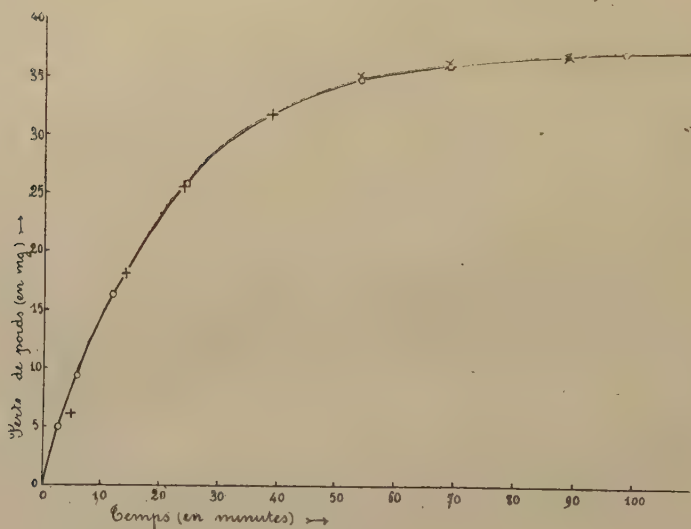


Fig. 25.

L'aspect des cristaux déshydratés ne diffère d'ailleurs pas sensiblement de l'aspect des cristaux hydratés.

On peut admettre que, pendant la durée (1 heure) de la déshydratation à 100°, la fraction de la masse des cristaux

(¹) Les points de cette courbe ont été déterminés par la méthode suivante : dix lots semblables de cristaux IV, pesant chacun 1^{er},000, disposés sur des verres de montre, ont été introduits au même moment dans une étuve à 100°; ces lots ont été retirés successivement, à intervalles réguliers, et pesés après avoir été refroidis rapidement sur une plaque métallique.

qui se transforme est trop faible pour que l'aspect de ces cristaux soit sensiblement modifié, et pour que la vitesse de déshydratation augmente d'une quantité mesurable.

En résumé, l'analogie des formes cristallines, les relations entre les volumes moléculaires et le mode commun de déshydratation des sels formés par le chlorure mercurique, le chlorure de potassium et l'eau, se concilient bien avec les hypothèses suivantes :

Le chlorure mercurique a une molécule complexe



De cette molécule dérivent par substitution les deux sels



En syncristallisant dans des proportions voisines de

$$4:1, \quad 1:1, \quad 1:4,$$

ces deux sels engendrent trois autres espèces cristallines.

Suivant ces hypothèses, l'eau qui fait partie des cristaux étudiés n'est pas à l'état de solution solide, comme M. G. Friedel l'admet pour les zéolites (dont ces cristaux se rapprochent par le mode de déshydratation), mais à l'état combiné ⁽¹⁾.

Le fait suivant, observé par Boullay ⁽²⁾, est en faveur de cette interprétation :

L'acide iodhydrique forme avec l'iodure mercurique un sel double cristallisé en prismes jaunes et transparents (orthorhombiques). Maintenus longtemps dans l'air sec, ces cristaux se décomposent, sans changer de forme, en iodure mercurique rouge et en acide iodhydrique gazeux.

⁽¹⁾ Il semble probable que le sel hydraté et le sel anhydre correspondant peuvent syncristalliser. Du moins, on explique simplement de cette manière que la déshydratation ne modifie pas sensiblement l'édifice cristallisé.

⁽²⁾ BOULLAY, *loc. cit.*

Dans ces cristaux, les molécules HI possèdent donc des propriétés analogues aux molécules H^2O dans les cristaux des chlorures doubles précédents; et, d'autre part, il semble évident qu'elles jouent dans le cristal de l'iodure double le même rôle que les molécules KCl dans le cristal du chlorure double.

Il n'est donc pas possible d'interpréter la différence des propriétés de l'eau et du chlorure de potassium dans un chlorure double cristallisé, comme une preuve ou un indice que ces deux constituants jouent dans le cristal des rôles essentiellement différents.

La comparaison précédente conduit au contraire à admettre que, si le chlorure de potassium est combiné, l'eau est aussi combinée.

Or, les recherches suivantes montrent que les sels doubles



existent non seulement à l'état cristallisé, mais aussi à l'état dissous.

CHAPITRE II.

Recherche des combinaisons dissoutes.

1. **Accroissements de solubilité du chlorure mercurique.** — *a.* Les accroissements de solubilité du chlorure mercurique dans l'eau, déterminés par l'addition de petites quantités de chlorure de potassium, peuvent être expliqués simplement :

Le chlorure mercurique est en effet un non-électrolyte. Si l'on admet avec Nernst que sa solubilité propre n'est

pas sensiblement modifiée par la présence d'une petite quantité d'un électrolyte tel que KCl, l'accroissement observé ΔS ne peut être dû qu'à la formation d'une ou plusieurs combinaisons solubles de HgCl^2 et KCl.

Jander (1) a déterminé à 25° les solubilités du chlorure mercurique dans l'eau pure et dans deux solutions renfermant par litre 0,1 et 0,25 molécule-gramme de KCl. Il trouve que le rapport $\frac{\Delta S}{C_{\text{KCl}}}$ est égal à 1,10 dans le premier cas et 1,15 dans le second. Ces valeurs sont voisines de 1,0 et Jander en conclut, sous la réserve que tout le chlorure de potassium dissous est à l'état combiné, à l'existence, en proportion prépondérante dans la solution, d'une combinaison renfermant 1 HgCl^2 pour 1 KCl.

Cette conclusion n'est évidemment pas légitime. En supposant que tout le chlorure de potassium soit combiné, l'accroissement observé s'explique tout aussi bien par la présence en quantités à peu près équivalentes dans la solution des deux composés



Ce qui paraît ressortir avec certitude des expériences de Jander, c'est qu'il existe en solution une combinaison renfermant au moins 1,15 HgCl^2 pour 1 KCl, c'est-à-dire plus de 1 HgCl^2 pour 1 KCl. La méthode employée par Jander permet seulement de fixer une limite inférieure du rapport $\frac{m}{n}$ dans la combinaison dissoute

$$(\text{HgCl}^2)^m (\text{KCl})^n,$$

la plus riche en chlorure mercurique.

J'ai appliqué cette méthode à la recherche d'une com-

(1) JANDER, *Dissertation*, Breslau (1902); *Zeits. für Elektrochemie*, t. VIII, p. 688.

binaison dissoute renfermant plus de 2HgCl^2 pour 1KCl . On pourrait en effet affirmer l'existence d'une telle combinaison si le rapport $\frac{\Delta S}{C_{\text{KCl}}}$ prenait dans certaines conditions des valeurs supérieures à 2.

Les mesures de solubilité ont été faites à 34° , 56° et 80° , avec l'appareil décrit au début de ce Mémoire :

Les cristaux de chlorure mercurique étaient maintenus au contact de la solution de chlorure de potassium agitée à température constante pendant 24 heures au moins. Au bout de ce temps, un ou deux échantillons de la solution étaient prélevés avec la pipette spéciale, puis la densité et la composition de la solution étaient déterminées.

Le mercure était dosé par précipitation à l'état de sulfure et pesée du précipité séché à 100° . Cette méthode permet d'évaluer la concentration de la solution en chlorure mercurique avec une approximation supérieure à $\frac{1}{200}$ lorsque le poids du précipité de HgS est supérieur à 200^{mg} ⁽¹⁾.

La concentration en chlorure de potassium était déterminée avec précision de la manière suivante :

Soient $p_{\text{H}_2\text{O}}$ et p_{KCl} les poids de l'eau et du chlorure de potassium employés à la préparation de la solution.

Ces quantités, déterminées par pesée, se retrouvent intégralement dans la solution saturée ⁽²⁾.

⁽¹⁾ L'analyse de deux solutions de compositions connues a en effet donné les résultats suivants :

	Poids de HgCl^2 dissous.	Poids trouvés.	
		HgS .	HgCl^2 .
I.....	$0^{\text{g}}, 344$	$0^{\text{g}}, 2947$	$0^{\text{g}}, 3448$
II.....	$0^{\text{g}}, 293$	$0^{\text{g}}, 2495$	$0^{\text{g}}, 2919$

⁽²⁾ Les cristaux retirés de la solution, essorés et lavés rapidement à l'eau froide, puis séchés, se subliment sans laisser de résidu. La solution est donc saturée par rapport au chlorure mercurique pur.

La densité D de la solution saturée et sa concentration en chlorure mercurique, C_{HgCl_2} , sont connues.

Soit V le volume de la solution saturée qui renferme $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{KCl} et p_{HgCl_2} . On a les relations

$$V.D = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{KCl}} + p_{\text{HgCl}_2}$$

et

$$p_{\text{HgCl}_2} = C_{\text{HgCl}_2} \times \frac{V}{100},$$

dans lesquelles V et p_{HgCl_2} sont les seules inconnues.

Ces deux équations permettent de calculer V :

$$V = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{KCl}}}{D - \frac{C_{\text{HgCl}_2}}{100}}.$$

La concentration en chlorure de potassium (poids de chlorure de potassium dans 100cm^3 de solution) est alors donnée par la formule

$$C_{\text{KCl}} = p_{\text{KCl}} \times \frac{100}{V}.$$

Le calcul suivant montre que les concentrations trouvées sont approchées à moins de $\frac{1}{100}$ (1).

$$(1) \quad C_{\text{KCl}} = \frac{p_{\text{KCl}} \times 100 \times \left(D - \frac{C_{\text{HgCl}_2}}{100}\right)}{p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{KCl}}}.$$

L'erreur relative sur $p_{\text{H}_2\text{O}}$ et p_{KCl} est certainement inférieure à $\frac{1}{200}$ (p_{KCl} varie de 200mg à 1g et la précision des pesées est au moins $\pm 0\text{mg},5$; $p_{\text{H}_2\text{O}}$ est voisin de 30g ; la précision des pesées est $\pm 0\text{mg},1$).

L'erreur relative sur la somme ($p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{KCl}}$) est donc aussi inférieure à $\frac{1}{200}$.

La densité D est connue à $\pm \frac{1}{1000}$.

$\frac{C_{\text{HgCl}_2}}{100}$ est petit vis-à-vis de D ($\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{1000}$ de D) : l'erreur relative sur la différence ($D - \frac{C_{\text{HgCl}_2}}{100}$) est donc aussi inférieure à $\frac{1}{1000}$.

L'erreur relative sur le produit $\left[p_{\text{KCl}} \times 100 \times \left(D - \frac{C_{\text{HgCl}_2}}{100}\right)\right]$ est

(Cette méthode de dosage, fort précise, peut être appliquée dans tous les cas où l'un des constituants d'une solution saturée est entièrement dissous et où l'on connaît un moyen de doser l'autre avec précision.)

Le Tableau XXI résume les résultats obtenus.

Les concentrations du chlorure mercurique (S) et du chlorure de potassium (C_{KCl}) sont exprimées en molécules-grammes par litre de solution.

TABLEAU XXI.

Température.	Concentration		Accroissement de solubilité de Hg Cl ² .	Valeur approchée à $\frac{1}{10}$ du rapport	
	en Hg Cl ² .	en K Cl.			
	S.	C _{KCl} .	ΔS.	$\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$	
+34°,3	0,337	0,000	"	"	1,2
	0,392	0,044	0,055	1,25	
	0,442	0,087	0,105	1,21	
	0,604	0,210	0,267	1,27	
	0,856	0,420	0,519	1,24	
+55°,8	0,560	0,000	"	"	1,5
	0,625	0,043	0,065	1,51	
	0,685	0,086	0,125	1,45	
	0,877	0,211	0,317	1,50	
	1,182	0,413	0,622	1,57	
+80°	1,030	0,000	"	"	1,8
	1,101	0,041	0,071	1,73	
	1,177	0,082	0,147	1,79	
	1,410	0,203	0,380	1,87	
	1,788	0,392	0,758	1,93	

par suite inférieure à $\left(\frac{1}{200} + \frac{1}{1000}\right)$; elle est donc de l'ordre de $\frac{1}{200}$.

L'erreur relative commise sur C_{KCl} est de l'ordre de

$$\frac{1}{200} + \frac{1}{200} = \frac{1}{100}.$$

On vérifie aisément que l'erreur relative sur ΔS n'est pas supérieure à $\frac{1}{10}$ pour les plus faibles accroissements mesurés, et à $\frac{1}{100}$ pour les plus forts.

L'erreur relative sur $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$ s'obtient en ajoutant $\frac{1}{100}$ à l'erreur relative commise sur ΔS . Elle peut donc atteindre $\frac{1}{10}$ lorsque ΔS est petit et $\frac{1}{80}$ lorsque ΔS a les plus grandes valeurs considérées.

Les valeurs trouvées (Tableau XXI) pour le rapport $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$ montrent que :

1° L'accroissement de solubilité ΔS est très approximativement une fonction linéaire de la concentration en chlorure de potassium.

2° La valeur du rapport $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$ croît avec la température et la concentration en chlorure mercurique libre. [On retrouve ce résultat en appliquant au système les lois du déplacement de l'équilibre : en effet, d'après la loi approximative d'action de masse, la proportion du composé dissous le plus riche en chlorure mercurique, et par suite la valeur du rapport $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$ doit croître avec la concentration en chlorure mercurique libre. D'autre part, les mesures calorimétriques de Berthelot (n° 2, p. 127) montrent que la chaleur de formation à l'état dissous, des composés riches en chlorure mercurique, est inférieure à la chaleur de formation des composés riches en chlorure de potassium. L'élévation de température favorise donc la formation des premiers aux dépens des autres.]

La plus grande valeur du rapport $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$ étant inférieure à 2, il n'est pas nécessaire, pour expliquer les accroissements observés, de supposer qu'il existe une combinaison renfermant plus de $2HgCl^2$ pour 1 K Cl.

Si une telle combinaison existait cependant, il semble

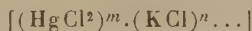
que sa formation serait très favorisée par la substitution, au dissolvant eau, de mélanges d'eau et d'alcool éthylique dans lesquels le chlorure mercurique est beaucoup plus soluble, et le chlorure de potassium beaucoup moins soluble que dans l'eau.

Il est probable, en effet, que l'alcool mélangé d'eau agit seulement comme dissolvant du chlorure mercurique et n'intervient pas pour modifier le type des sels formés en solution aqueuse, car on peut recristalliser le sel



dans l'alcool à 90° sans modifier sa teneur en eau.

On sait, d'autre part, que les proportions relatives des composés dissous varient dans le sens prévu par les lois du déplacement de l'équilibre. Par conséquent, dans les mélanges riches en alcool, où le chlorure de potassium est à peu près insoluble et le chlorure mercurique très soluble, le composé le plus riche en chlorure mercurique



doit se former à peu près exclusivement, et le rapport $\frac{\Delta S}{C_{\text{K Cl}}}$ doit être très voisin de $\frac{m}{n}$.

Les mesures suivantes (Tableau XXII) ont été faites par la méthode décrite au début de ce Chapitre :

TABLEAU XXII.

Température.	Composition des mélanges eau-alcool.	Concentration		$\Delta S.$	$\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$	Valeur approchée à 0,1 de $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$
		en $HgCl_2$ en KCl .				
		S.	C_{KCl} .			
34°	Alcool à 47°, 2.	0,531	0,000	"	"	2,0
	—	0,615	0,0432	0,084	1,95	
	37 ^e , 33 d'alcool	0,701	0,0856	0,170	1,98	
	dans 100 ^{cm} ³ du	0,866	0,1694	0,335	1,99	
	mélange eau- alcool.	1,160	0,331	0,629	1,80	
34°	Alcool à 66°, 6.	0,857	0,000	"	"	2,0
	—	0,944	0,0423	0,087	2,05	
	52 ^e , 9 d'alcool	1,042	0,0841	0,185	2,20	
	dans 100 ^{cm} ³ du	1,217	0,166	0,360	2,16	
	mélange eau- alcool.					
34°	Alcool à 95°, 5.					2,0
	—	1,376	0,000	"	"	
	75 ^e , 8 d'alcool	1,448	0,035 (1)	0,072	2,0	
	dans 100 ^{cm} ³ de					
	mélange eau- alcool.					

La valeur du rapport $\frac{\Delta S}{C_{KCl}}$, pour les plus faibles concentrations en KCl considérées, ne surpasse 2,0, lorsque le solvant est riche en alcool, que d'une quantité attribuable aux erreurs expérimentales. Si la loi d'action de masse est applicable, il n'existe donc pas, dans les solutions étudiées, de combinaison renfermant plus de $2HgCl_2$ pour $1KCl$. La présence de la combinaison $2HgCl_2.KCl...$ est très nettement indiquée. Sous la réserve que l'alcool mélangé d'eau ne modifie pas le type des composés du chlorure mercurique et du chlorure de potassium qui se

(1) Pour une concentration un peu plus forte en KCl , un sel double se dépose.

forment en solution aqueuse, il n'existe pas non plus dans les solutions aqueuses de composé renfermant plus de 2 HgCl_2 pour 1 KCl .

b. Les solubilités des halogénures mercuriques dans les solutions étendues des halogénures alcalins et alcalino-terreux ont été étudiées récemment par Herz et Paul ⁽¹⁾. Ces auteurs font observer que le rapport $\frac{C}{S}$ (C = concentration du sel alcalin ou alcalino-terreux; S = solubilité du chlorure mercurique) est à peu près indépendant de C , et que la valeur de ce rapport est, suivant les cas, voisine de 0,5, 0,75, 1,0 ou 2,0 sauf pour les plus faibles valeurs de C considérées (0,2 à 0,4 molécule-gramme par litre). La valeur de $\frac{C}{S}$ étant alors généralement plus élevée que la valeur à peu près constante trouvée pour les autres concentrations.

Herz et Paul ont aussi calculé les valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$, au sujet desquelles ils observent seulement qu'elles présentent aussi sans aucun doute des relations avec les valeurs de C ⁽²⁾.

Ils concluent, sans s'expliquer davantage, que leurs résultats « peuvent peut-être être interprétés dans ce sens

(1) HERZ et PAUL, *Zeits. für anorg. Ch.*, August 1913, Heft 4, p. 431-437.

(2) Cela est évident : Par définition $\frac{\Delta S}{C} = \frac{S - S_0}{C} = \frac{S}{C} - \frac{S_0}{C}$ (S_0 étant la solubilité du sel mercurique dans l'eau).

La différence $\frac{S}{C} - \frac{\Delta S}{C} = \frac{S_0}{C}$ des fonctions $\frac{S}{C}$ et $\frac{\Delta S}{C}$ est donc nulle si S_0 est nul (cas de l'iode mercurique) elle est très petite si S_0 est petit vis-à-vis de C (cas du bromure et du chlorure mercuriques).

Puisque, d'après les observations de Herz et Paul, $\frac{S}{C}$ est à peu près constant, il faut nécessairement que $\frac{C}{\Delta S}$ soit aussi à peu près constant.

que la tendance à la formation de types simples de sels complexes est prépondérante ».

Il me semble au contraire plus probable qu'il n'existe qu'exceptionnellement, dans les cas étudiés par Herz et Paul, un seul type de complexe en solution.

En effet, si l'on néglige parmi les valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$ indiquées par Herz et Paul, celles qui correspondent aux plus faibles concentrations C ⁽¹⁾ (0,2 à 0,4 molécule-gramme par litre), les valeurs de ce rapport, pour un couple de sels donné, sont sensiblement indépendantes de C; il est facile de classer ces valeurs et de les interpréter en se laissant guider par les résultats acquis dans le cas où les sels dissous sont HgCl_2 et KCl :

Les recherches précédentes conduisent à admettre qu'il existe dans les solutions de ces sels deux composés



dont les proportions relatives sont régies par la loi

⁽¹⁾ Ces valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$ sont sans aucun doute erronées. Elles sont en effet très différentes de celles qui ont été déterminées par Jander dans les cas suivants :

Sels dissous.	Herz et Paul			Jander		
	C.	ΔS .	$\frac{C}{\Delta S}$.	C.	ΔS .	$\frac{C}{\Delta S}$.
HgCl_2	0,174	0,090	1,9	0,10	0,118	0,85
et	0,221	0,116	1,9	0,25	0,270	0,90
KCl	0,683	0,571	1,2			
HgBr_2	0,209	0,081	2,58	0,1	0,071	1,4
et	0,770	0,455	1,69	0,5	0,342	1,45
KBr	1,36	1,343	1,77	0,866	0,594	1,55
	1,93	1,913	1,76	2,0	1,39	1,45

Les résultats de Jander relatifs aux accroissements de solubilité du chlorure mercurique sont d'ailleurs en très bon accord avec les miens. Il est donc légitime de négliger les valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$ trouvées par Herz et Paul lorsque C est petit (inférieur à 0,4 molécule-gramme par litre).

approchée d'action de masse. En particulier, à 25°, les concentrations de ces deux sels doubles seraient à peu près égales.

Or, Herz et Paul ont obtenu à 25° les résultats suivants :

1° Pour les couples de sels ($\text{Hg Cl}^2 - \text{M}' \text{Cl}$) ($\text{M}' = \text{Li, Na ou K}$), le rapport $\frac{C}{\Delta S}$ est voisin de 1,1; il est voisin de 0,6 pour les couples $\text{Hg Cl}^2 - \text{M}'' \text{Cl}^2$ ($\text{M}'' = \text{Mg, Ca, Ba, Sr}$).

Par analogie, nous dirons que les solutions de chlorures étudiées par Herz et Paul renferment en quantités à peu près équivalentes les deux composés



ou



2° Les valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$ relatives aux couples $\text{Hg Br}^2 - \text{M}' \text{Br}$ sont voisines de 1,8 ($\text{M}' = \text{K}$) ou de 2,0 ($\text{M}' = \text{Na}$); celles relatives aux couples $\text{Hg Br}^2 - \text{M}'' \text{Br}^2$ sont voisines de 0,8 ou 0,9 ($\text{M}'' = \text{Ca, Sr, Ba}$).

On peut encore expliquer ces résultats par la présence dans les solutions considérées de deux sels doubles



ou



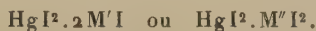
auxquels la loi d'action de masse est applicable.

En effet, le bromure mercurique est beaucoup moins soluble dans l'eau que le chlorure. Par conséquent, si les bromures doubles formés en solution sont analogues aux chlorures doubles, à égalité de concentration en sel alcalin ou alcalino-terreux, la proportion du composé (b)

(le plus pauvre en sel mercurique) doit être plus grande dans les solutions de bromures que dans les solutions de chlorures et, par conséquent, le rapport $\frac{C}{\Delta S}$ doit être aussi plus grand; c'est bien ce qu'indique l'expérience.

3° Les valeurs de $\frac{C}{\Delta S}$ relatives aux couples $\text{HgI}^2 - \text{M'I}$ sont très voisines de 2,0; celles qui sont relatives aux couples $\text{HgI}^2 - \text{M''I}^2$ sont très voisines de 1,0.

Or, l'iodure mercurique est à peu près insoluble dans l'eau, tandis que les iodures alcalins et alcalino-terreux sont très solubles. D'après la loi approchée d'action de masse, la combinaison la plus pauvre en iodure mercurique doit donc se former à peu près exclusivement dans les solutions considérées. Les valeurs trouvées pour $\frac{C}{\Delta S}$ indiquent que cette combinaison est du type

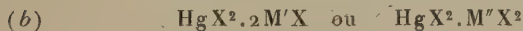


Les observations de Herz et Paul s'interprètent donc simplement de la manière suivante :

En solution aqueuse, les halogénures mercuriques forment avec les halogénures alcalins et alcalino-terreux deux types de combinaisons



et



(X représente un halogène, M' un métal alcalin, M'' un métal alcalino-terreux).

Ces combinaisons dissoutes sont en équilibre; leurs proportions relatives sont régies par la loi d'action de masse.

c. L'accroissement de solubilité du chlorure mercurique en fonction de la température suggère une hypo-

thèse sur la grandeur moléculaire de ce sel à l'état dissous :

Le chlorure mercurique d'une part, le chlorure de potassium de l'autre, ont, entre les mêmes limites, des accroissements de solubilité différents en fonction de la température.

En effet, tandis que le coefficient d'accroissement de

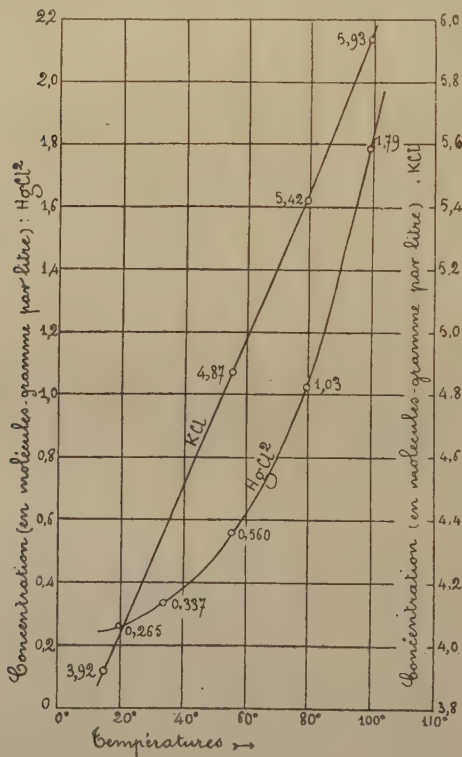


Fig. 26

solubilité des chlorures alcalins et alcalino-terreux est à peu près constant, celui du chlorure mercurique croît très rapidement avec la température (*fig. 26*).

Or, les sels, qui, comme le chlorure de potassium, ont

un coefficient d'accroissement de solubilité constant, sont des électrolytes; ils sont très fortement dissociés dans leurs solutions froides et, par suite, leur degré de dissociation est peu affecté par la température.

Le chlorure mercurique au contraire est un non-électrolyte. Il est naturel d'admettre que l'accroissement anormal de solubilité de ce composé est dû à une dépolymérisation favorisée par la température.

Une donnée cryoscopique due à Raoult tend à confirmer cette manière de voir : Raoult a trouvé que l'abaissement du point de congélation déterminé par 1^g de chlorure mercurique dissous dans 100^g d'eau est 0°,048. Le poids moléculaire calculé à partir de cette valeur est 385, nombre très supérieur à 271. Ce résultat indique nettement une association même en solution très diluée.

2. Étude des mélanges de solutions équimoléculaires de chlorure mercurique et de chlorure de potassium (densités, indices de réfraction, chaleurs de mélange, point de congélation). — Les combinaisons solubles de deux sels simples peuvent être décelées par l'étude des points de congélation, des densités ou des indices des mélanges de solutions équimoléculaires de ces deux sels, ou encore par l'étude des chaleurs de mélange de ces solutions.

M. Cornec (1) a récemment appliqué ces méthodes à la recherche des composés qui prennent naissance dans la saturation des acides par les bases.

a. Densités. — J'ai déterminé les densités à + 20° de mélanges de solutions $\frac{1}{2}$ normales de chlorure mercurique et de chlorure de potassium. Ces mesures ont été faites par rapport à l'eau distillée à 20°, non privée d'air et sans tenir compte de la poussée de l'air, avec un densimètre

(1) CORNEC, *Thèse*, 1912.

du modèle décrit au début de ce Mémoire, ayant une capacité voisine de 10^{cm^3} . Les différences entre plusieurs déterminations successives sont inférieures à une unité de la quatrième décimale.

A cette approximation, les densités trouvées sont égales aux densités calculées en supposant que le volume du mélange est égal à la somme des volumes mélangés (Tableau XXIII).

Le mélange se fait donc sans contraction et, par conséquent, la méthode n'indique aucune combinaison du chlorure mercurique et du chlorure de potassium.

TABLEAU XXIII.

Volums mélangés.		Densités observées.	Densités calculées.
Solution de Hg Cl ² .	Solution de K Cl.		
1	0	1,0446	"
$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,0324	1,0324
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,0263	1,02635
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1,0202	1,0203
0	1	1,0081	"

Les combinaisons du chlorure mercurique et du chlorure de potassium ne sont pas décelées non plus par la comparaison des densités des solutions saturées :

Considérons à 80° par exemple la solution saturée de chlorure de potassium pur, la solution saturée de chlorure mercurique pur, et une troisième solution quelconque, prise dans la région des sels doubles.

Les concentrations $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1; \alpha_2, \beta_2, \gamma_2; \alpha_3, \beta_3, \gamma_3$ de ces trois solutions en eau, chlorure de potassium et chlorure mercurique sont connues. Leurs volumes spécifiques sont aussi connus.

Il est facile, avec ces données, de calculer les volumes v_{H^2O} , v_{KCl} , v_{HgCl^2} qu'il faut attribuer aux molécules H^2O , KCl , $HgCl^2$ pour exprimer les volumes spécifiques V_s des solutions choisies par les formules :

$$V_{s.1} = \alpha_1 v_{H^2O} + \beta_1 v_{KCl} + \gamma_1 v_{HgCl^2},$$

$$V_{s.2} = \alpha_2 v_{H^2O} + \beta_2 v_{KCl} + \gamma_2 v_{HgCl^2},$$

$$V_{s.3} = \alpha_3 v_{H^2O} + \beta_3 v_{KCl} + \gamma_3 v_{HgCl^2}.$$

On trouve que ces volumes sont indépendants du choix de la troisième solution.

Ils ont pour valeurs :

$$v_{H^2O} = 18,6$$

[le volume moléculaire de l'eau pure (H^2O) à 80° est 18,52];

$$v_{KCl} = 37,6$$

[le volume moléculaire du chlorure de potassium cristallisé (KCl) à 15° est 37,6];

$$v_{HgCl^2} = 53,3$$

[le volume moléculaire du chlorure mercurique cristallisé ($HgCl^2$) à 15° est 50].

Les molécules H^2O , KCl , $HgCl^2$ occupent donc très sensiblement le même volume dans toutes les solutions saturées à 80° . La présence de combinaisons du chlorure mercurique et du chlorure de potassium dans ces solutions est cependant très nettement indiquée par les accroissements de solubilité du chlorure mercurique en fonction de la concentration en chlorure de potassium. Il faut donc admettre que le changement de volume qui accompagne la formation de ces combinaisons est très faible.

b. Indices. — Les indices pour la raie D des mélanges

de solutions $\frac{N}{5}$ de chlorure de potassium et de chlorure mercurique ont été déterminés à 18° avec un réfractomètre de Pullfrich.

Les résultats sont réunis dans le Tableau XXIV.

TABLEAU XXIV.

Volumes mélangés.		Indices	
Solutions $\frac{N}{5}$			
de Hg Cl ² .	de K Cl.	observés.	calculés par additivité.
0	1	1,33513	"
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	1,3362	1,3361
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1,3367	1,3366
$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	1,3372	1,3371
1	0	1,3381	"

Les différences entre les indices observés et calculés par additivité sont de l'ordre des erreurs expérimentales. La méthode ne permet donc pas de caractériser les combinaisons dissoutes du chlorure de potassium et du chlorure mercurique (¹).

c. *Chaleurs de mélange.* — Berthelot (²) a mesuré les chaleurs de mélange suivantes :

K Cl dissous + 2 Hg Cl ² dissous.....	^{cal} +0,36
K Cl » + Hg Cl ² »	+0,43
2 K Cl » + Hg Cl ² »	+0,78
4 K Cl » + Hg Cl ² »	+1,20

(¹) Une précision beaucoup plus grande (de l'ordre de $\frac{1}{8000000}$) des mesures de densité et d'indices serait nécessaire pour caractériser des composés dissous de K Cl et Hg Cl².

(²) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXIX, 1883, p. 263.

Les nombres que l'on obtient, en rapportant ces chaleurs à un nombre total constant (1, par exemple) de molécules KCl et HgCl_2 , peuvent être regardés comme les chaleurs de mélange de solutions équimoléculaires de chlorure de potassium et de chlorure mercurique (ils n'en diffèrent que par la chaleur de dilution). Ces nombres sont réunis dans le Tableau suivant :

$\frac{1}{3} \text{KCl}$ dissous	+	$\frac{2}{3} \text{HgCl}_2$ dissous		^{cal} +0,120
$\frac{1}{2} \text{KCl}$ »	+	$\frac{1}{2} \text{HgCl}_2$ »		+0,215
$\frac{2}{3} \text{KCl}$ »	+	$\frac{1}{3} \text{HgCl}_2$ »		+0,260
$\frac{4}{5} \text{KCl}$ »	+	$\frac{1}{5} \text{HgCl}_2$ »		+0,24

Ces nombres montrent que le dégagement de chaleur est maximum lorsqu'on effectue le mélange qui renferme 2 KCl pour 1 HgCl_2 (ou une proportion voisine).

En tenant compte des études précédentes, ce nouveau résultat doit vraisemblablement être interprété ainsi :

La combinaison $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ est celle dont la formation, à l'état dissous, dégage la plus grande quantité de chaleur; elle existe en quantité maximum dans les mélanges qui renferment environ 2 KCl pour 1 HgCl_2 .

d. Points de congélation. — Les variations du point de congélation, déterminées par l'addition de quantités croissantes de chlorure mercurique à des solutions de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et d'acide chlorhydrique, ont été étudiées par Le Blanc et Noyes (1) :

Lorsqu'on ajoute, à une solution d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium, des quantités croissantes de chlorure mercurique, le point de congélation s'élève; on observe un maximum d'élévation lorsque les concentrations du chlorure mercurique et du chlorure alcalin sont dans le rapport de 1 à 2. Pour des concentrations

(1) LE BLANC et NOYES, *loc. cit.*

plus élevées en chlorure mercurique, le point de congélation décroît lentement.

Ces résultats ont été justement regardés par Le Blanc et Noyes comme l'indice de l'existence en quantité prépondérante dans les solutions d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium, pauvres en chlorure mercurique, de la combinaison



L'addition de chlorure mercurique à une solution de chlorure de potassium détermine aussi une élévation du point de congélation de cette dernière; mais, à cause de la faiblesse de la solubilité, au voisinage de 0° , des sels doubles que le chlorure de potassium forme avec le chlorure mercurique, il n'est pas possible de dissoudre, dans une solution normale de chlorure de potassium, une quantité de chlorure mercurique équivalente à la moitié du chlorure de potassium dissous ⁽¹⁾. Il n'est donc pas possible de vérifier, comme dans les cas précédents, l'existence d'un maximum de la courbe des points de congélation, indiquant le composé $\text{Hg Cl}^2.2\text{K Cl}$.

Le Blanc et Noyes ont comparé les élévations du point de congélation Δc déterminées par l'addition de 0,25 molécule-gramme Hg Cl^2 à 1 molécule-gramme H Cl , Na Cl , ou K Cl en solution normale. Ils ont trouvé pour Δc les valeurs $0^\circ,405$, $0^\circ,400$ et $0^\circ,595$ suivant que le chlorure mercurique est ajouté à une solution d'acide chlorhydrique, de chlorure de sodium ou de chlorure de potassium.

Cette dernière valeur ($0^\circ,595$) est beaucoup plus élevée

(1) L'addition de $\frac{3}{8}$ molécule-gramme Hg Cl^2 à une molécule-gramme K Cl en solution normale suffit pour déterminer la séparation du sel double auquel Le Blanc et Noyes ont attribué la formule

$(\text{Hg Cl}^2. \text{K Cl}. \text{H}^2\text{O}).$

que les deux premières ($0^{\circ},405$ et $0^{\circ},400$) qui sont très voisines.

Le Blanc et Noyes interprètent cette différence de la manière suivante :

L'élévation du point de congélation, déterminée par l'addition de chlorure mercurique, correspond à une diminution D du nombre de molécules dissoutes; la valeur de cette diminution est

$$D = \frac{\Delta c}{1,85} \text{ molécule-gramme.}$$

En particulier, l'addition de $0,25$ mol.-gramme HgCl_2 à 1 molécule-gramme HCl ou NaCl en solution normale diminue la concentration de

$$\frac{0,400}{1,85} = 0,22 \text{ molécule-gramme;}$$

ce nombre est très voisin de $0,25$.

Le Blanc et Noyes admettent que ce résultat est dû à la formation de l'ion complexe $[\text{HgCl}_4]$, très peu dissocié, aux dépens de la molécule HgCl_2 et des ions simples Cl^- .

On voit en effet que, suivant cette hypothèse, la dissolution de $n \text{ HgCl}_2$ diminue précisément de n le nombre des molécules ou ions qui existaient déjà dans la solution.

La diminution de concentration provoquée par la dissolution de $0,25 \text{ HgCl}_2$ dans une solution qui contient 1 KCl est $\frac{0,595}{1,85} = 0,32$; nombre notablement supérieur à $0,25$. Il n'est plus possible de l'expliquer par la formation d'un seul composé ($\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ KCl}$), dissocié à peu près complètement en ions simples K^+ , K^+ et ions complexes (HgCl_4^{2-}). Le Blanc et Noyes en concluent que,

dans les solutions de chlorure de potassium, l'addition de chlorure mercurique détermine la formation d'un ion

complexe, peu dissocié, renfermant plus de $2\text{Cl}'$ pour 1HgCl^2 (au moins $3\text{Cl}'$ pour 1HgCl^2).

Il convient cependant d'observer que les résultats obtenus par Le Blanc et Noyes peuvent être expliqués très simplement sans avoir recours à l'hypothèse d'un composé $\text{HgCl}^2 \cdot 3\text{KCl}$ dont l'existence n'est confirmée par aucune autre méthode :

Il suffit d'admettre que l'addition de chlorure mercurique à une solution de chlorure de potassium provoque la formation en quantité prépondérante du composé $\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl}$, mais que ce composé est dissocié en ions simples K^+ , K^+ et ions complexes $(\text{HgCl}^4)^{--}$ à un degré moindre que les composés analogues $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{NaCl})$, $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{HCl})$.

On voit immédiatement en effet que l'addition de $0,25\text{HgCl}^2$ à une solution renfermant 1KCl diminue le nombre des molécules ou ions de $0,25$ ou de $0,75$, suivant que la dissociation de la molécule $\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl}$ en ions K^+ , K^+ et $(\text{HgCl}^4)^{--}$ est totale ou nulle. Or, la diminution observée est $0,32$.

Il suffit donc pour l'expliquer d'admettre que la dissociation de $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{KCl})$ est moins complète que la dissociation de $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{NaCl})$ et de $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{HCl})$ ou, en d'autres termes, que la présence du potassium accentue le caractère complexe de la molécule $(\text{HgCl}^2 \cdot 2\text{M}'\text{Cl})$.

En résumé il est possible, par les méthodes précédentes, de déceler les composés



et ceux-là seulement dans les solutions aqueuses qui renferment du chlorure mercurique et du chlorure de potassium.

Cette observation ne constitue pas une preuve que le chlorure mercurique, le chlorure de potassium et l'eau ne

forment pas d'autres combinaisons, mais elle est en faveur de cette hypothèse.

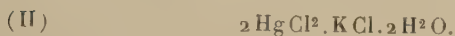
CONCLUSIONS.

I. J'ai tracé, entre la température ordinaire et 100°, le diagramme d'équilibre du système $\text{Hg Cl}^2 - \text{K Cl} - \text{H}^2\text{O}$, et j'en ai tiré les conclusions suivantes :

1° On peut préparer jusqu'à une température un peu supérieure à 100° le composé cristallisé



et, jusqu'à une température voisine de 50°, le composé cristallisé



Ces deux composés étaient connus.

2° Le sel double, que divers auteurs représentent par la formule



a, en réalité, pour composition



si la phase cristalline IV est une espèce chimique pure.

Mais il est possible que le chlorure mercurique et le chlorure de potassium ne soient pas combinés dans les cristaux IV en proportions rigoureusement fixes, et que ces proportions dépendent, entre d'étroites limites, de la composition des solutions mères.

Ce sel double a un champ d'existence très étendu entre la température ordinaire et 100°.

3° Deux nouvelles espèces cristallines sont engendrées

au-dessus de 34° , jusqu'à une température supérieure à 100° .

Si ces phases cristallines sont des espèces chimiques pures, les formules à coefficients entiers les plus simples qui représentent leurs compositions sont les suivantes :



Mais il est possible que, dans ces cristaux, les proportions de chlorure mercurique et de chlorure de potassium combinés varient un peu avec la composition des solutions mères.

Le champ d'existence de ces deux espèces est peu étendu.

4° Les compositions des espèces III, IV, V sont exprimées, aux erreurs d'analyse près, par les formules suivantes :



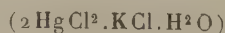
et, par conséquent, on est conduit à regarder ces espèces comme des sels doubles ou comme des cristaux mixtes des constituants



et



Je n'ai pas réussi à préparer l'hydrate



que les formules précédentes font apparaître. Les cristaux

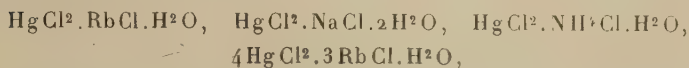
engendrés par la déshydratation spontanée du sel



conservent dans l'atmosphère la composition invariable



II. J'ai vérifié l'existence, à la température ordinaire, des sels cristallisés suivants :



qui diffèrent, par leur composition, de tous les chlorures doubles cristallisés de mercure et de potassium connus.

Inversement, on ne connaît pas de chlorures doubles de mercure et de cæsium, de rubidium, de sodium ou d'ammonium qui présentent entre eux les mêmes relations de composition que les chlorures doubles de mercure et de potassium.

Il semble donc que les proportions dans lesquelles s'unissent le chlorure mercurique, l'eau et un chlorure alcalin, dépendent de la nature du chlorure alcalin.

III. L'étude comparée des propriétés des sels doubles cristallisés formés par le chlorure mercurique et les chlorures alcalins montre que tous ces sels sont homéomorphes et que leurs analogies chimiques sont très étroites :

1° Tous ces sels, et le chlorure mercurique lui-même, cristallisent dans le système orthorhombique; l'un quelconque d'entre eux est doué du pouvoir cristallisant vis-à-vis des solutions sursaturées de tous les autres; les volumes moléculaires des cristaux III, IV, V diffèrent très peu des volumes calculés en supposant ces cristaux formés sans contraction à partir des sels



2° Les chlorures doubles de mercure et de potassium se déshydratent dans le vide ou l'air sec dès la température ordinaire; la vitesse de déshydratation croît, toutes choses égales d'ailleurs, avec la teneur du cristal en chlorure mercurique.

Les cristaux déshydratés reprennent à peu près intégralement dans l'atmosphère l'eau qu'ils ont perdue.

Le départ de l'eau n'altère pas beaucoup leur structure : la forme cristalline est toujours conservée, et la transparence l'est aussi à des degrés divers.

Lorsqu'on maintient les cristaux plusieurs mois dans l'air sec à la température ordinaire, ou quelques heures dans l'air à 100°, ils se déshydratent d'abord, puis subissent une décomposition plus profonde qui se traduit par la perte d'une certaine quantité de chlorure mercurique.

Les analogies de propriétés, que présentent les cristaux étudiés avec les zéolites, conduisent à penser que la teneur en eau de ces cristaux dépend de la tension de vapeur qui règne dans le milieu ambiant; mais la vérification expérimentale de cette propriété est rendue très difficile par la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit et par les transformations que subissent les cristaux partiellement déshydratés. Par exemple, la tension développée dans une enceinte par les cristaux IV ($\text{HgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O}$) prend successivement à température constante (38°) des valeurs fixes croissantes.

J'ai proposé une explication de ces variations de tension, basée sur un mode de décomposition possible d'un cristal mixte de deux sels hydratés.

Pour expliquer l'homéomorphisme des chlorures doubles de mercure et de rubidium, ou de potassium, de sodium et d'ammonium dont les compositions ne sont pas semblables, j'ai été conduit à supposer que tous ces

sels dérivent d'une molécule complexe de chlorure mercurique (HgCl^2)², par substitution de groupes de molécules ($\alpha\text{M}'\text{Cl} + \beta\text{H}^2\text{O}$ à une ou plusieurs molécules HgCl^2 . La possibilité de ces substitutions paraît être liée à la quasi-égalité des volumes moléculaires des groupes qui se remplacent; ce qui permet de comprendre que les proportions dans lesquelles les composés HgCl^2 , H^2O , $\text{M}'\text{Cl}$ s'unissent, dépendent de la nature de M' , et aussi que les sels complexes engendrés possèdent des propriétés analogues, bien que leurs compositions soient différentes.

IV. J'ai réussi à déceler en solution aqueuse les deux composés



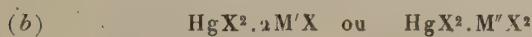
et ceux-là seulement.

Le premier est surtout nettement indiqué par l'accroissement de solubilité du chlorure mercurique dans les solutions aqueuses chaudes ou dans des mélanges d'eau et d'alcool éthylique auxquels on ajoute de petites quantités de chlorure de potassium.

Les accroissements de solubilité des halogénures mercuriques sous l'influence de petites quantités d'halogénures alcalins ou alcalino-terreux (déterminés par Jander et Herz et Paul) s'interprètent simplement en admettant la formation des deux combinaisons



et



dont les proportions sont régies par la loi approchée d'action de masse.

L'accroissement anormal de solubilité du chlorure mer-

curique en fonction de la température est en faveur de l'hypothèse que la molécule de chlorure mercurique dissoute est associée.

Le composé ($\text{HgCl}^2.2\text{KCl} \dots$) est révélé par la comparaison des chaleurs de mélange de solutions équimoléculaires de chlorure de potassium et de chlorure mercurique.

Les résultats des mesures cryoscopiques de Le Blanc et Noyes n'exigent pas la présence dans les solutions étudiées du composé ($\text{HgCl}^2.3\text{KCl} \dots$); ils s'interprètent aisément en supposant que le composé $\text{HgCl}^2.2\text{KCl} \dots$ existe en quantité prépondérante dans ces solutions.

La comparaison des valeurs approchées à 0,0001 des densités et des indices de mélanges de solutions $\frac{1}{5}$ normales de chlorure de potassium et de chlorure mercurique, ne permet de déceler aucune combinaison dissoute.

V. En résumé, les observations sur les chlorures doubles de mercure et de potassium, réunies dans ce Mémoire, se concilient toutes avec l'hypothèse que les sels doubles cristallisés



possèdent la propriété de former plusieurs séries de cristaux mixtes dont les compositions sont très voisines de



Il n'est cependant pas possible d'affirmer que ces trois dernières espèces cristallines sont des cristaux mixtes et non des sels doubles.

Elles se rapprochent, en effet, d'une part, des espèces chimiques proprement dites par l'invariabilité ou la quasi-

invariabilité de leurs compositions et, d'autre part, des mélanges isomorphes proprement dits par l'analogie des formes cristallines, la gradation des propriétés et la désagrégation (qui semble complète) à l'état dissous.

Cet exemple montre qu'il peut exister des séries de passage entre les séries de sels doubles et les séries de cristaux mixtes nettement caractérisées.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 juillet 1918.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 juillet 1918.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectres d'absorption des solutions et des cristaux.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 juillet 1918.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 juillet 1918.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}

59299 Quai des Grands-Augustins, 55.
